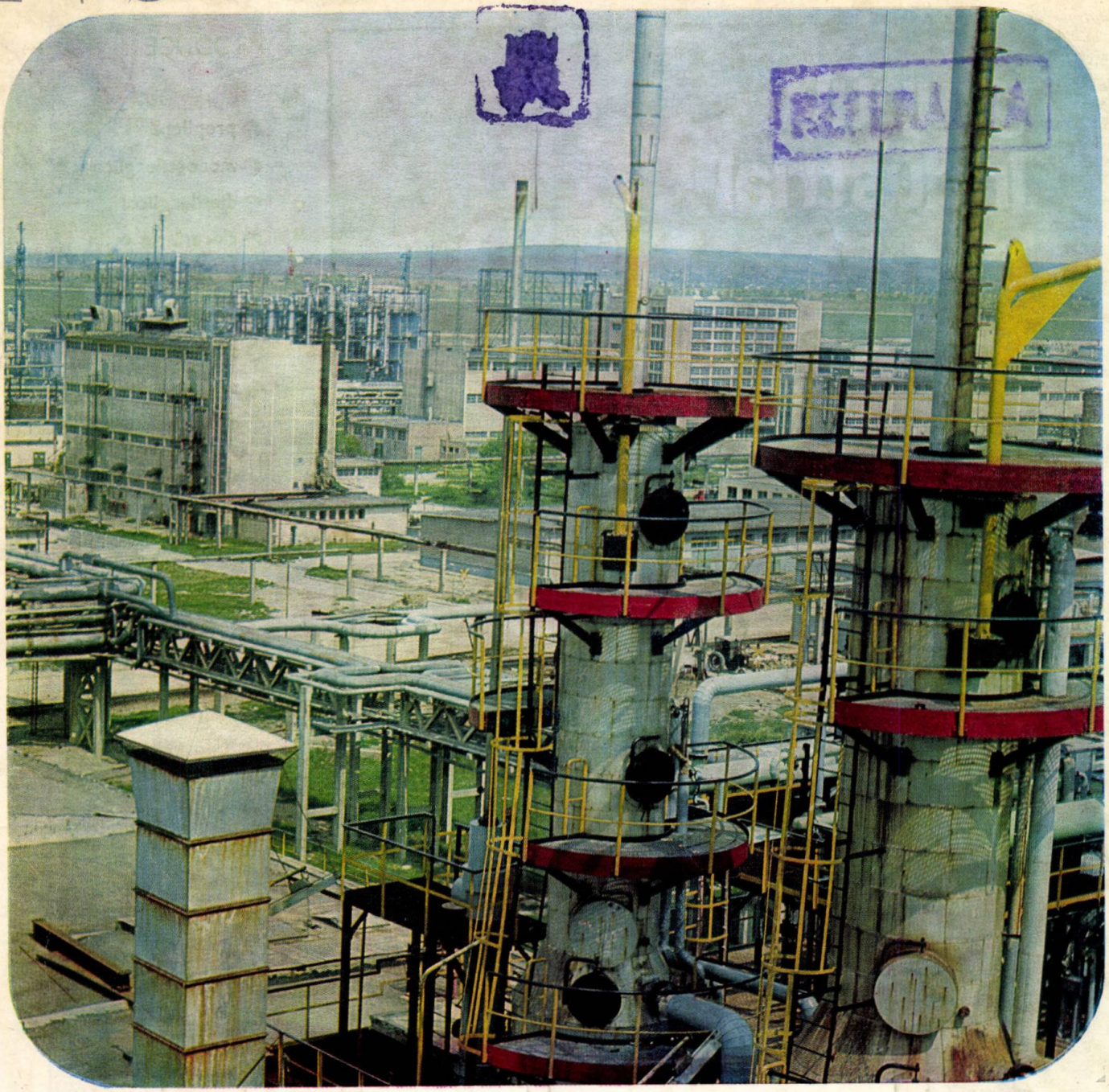
E1446



1

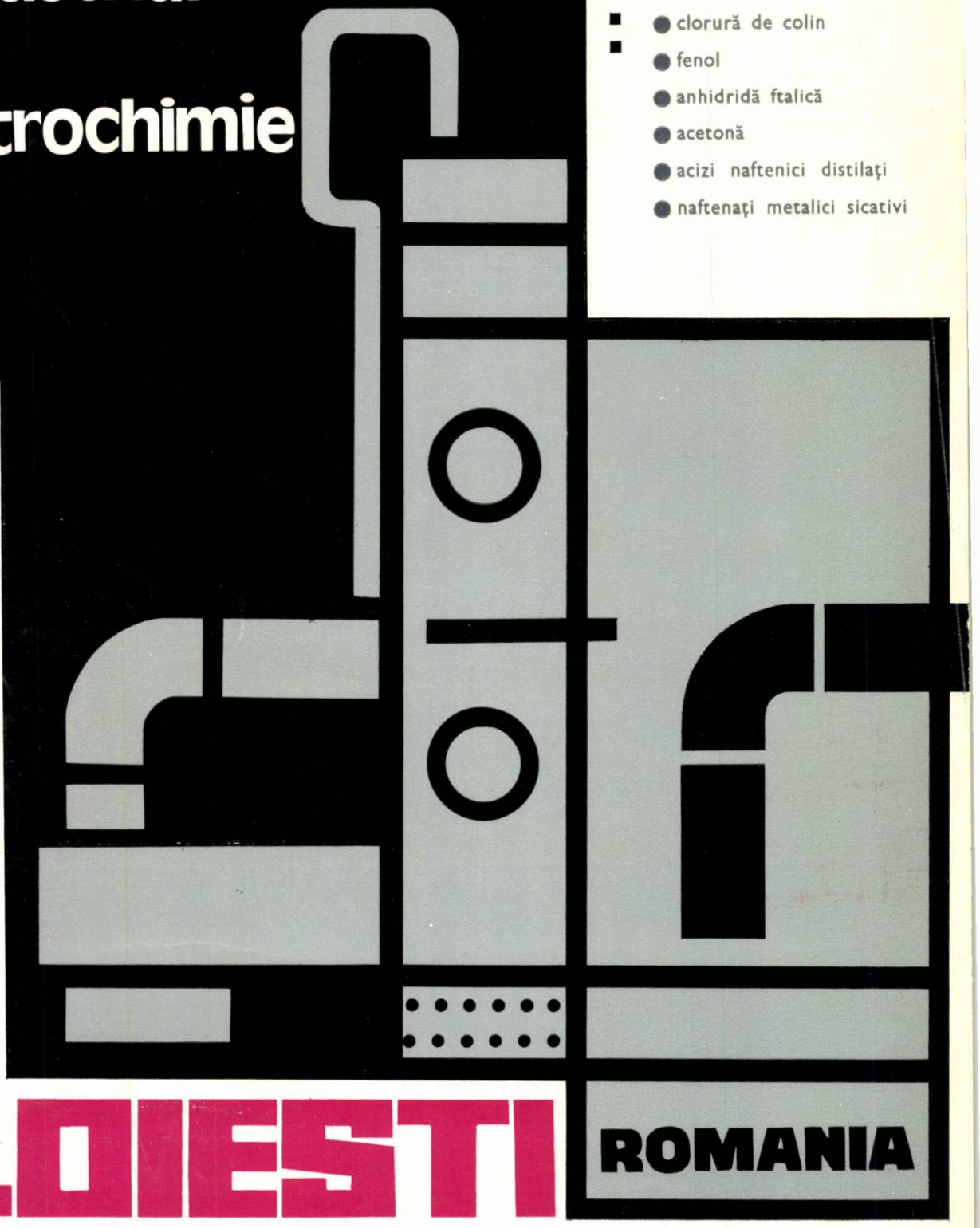
IANUARIE
1972
Vol. 23 p. 1—68
BUCUREȘTI
ROMÂNIA

REVISTA DE CHIMIE

grupul industrial de petrochimie

PRODUCE :

- propilenă
- monoetilenglicol
- dietilenglicol
- clorură de colin
- fenol
- anhidridă ftalică
- acetonă
- acizi naftenici distilați
- naftenați metalici sicativi



PLOIEȘTI ROMANIA

Exportator : CHIMIMPORT

Bd. Republicii 10 ✧ Telefon : 16 06 36 ✧ Telex : 184, 185 ✧ București — România

Nr. 1
IANUARIE
VOL. 23
1 9 7 2

OPSZ 1883

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Cuprins

* * *	1	Vizita delegației Partidului Comunist Român la Combinatul chimic din Polawy.
M. FLORESCU	2—5	Realizări în 1971, sarcini pe 1972 ale industriei chimice.
N. BĂRBULESCU, C. BORNAZ și C. GREFF	6—9	Condensarea 1-alil-4-piperidonei cu unele aldehide aromatice și heterociclice
N. RĂDULESCU, V. PELLONI-TAMAȘ și I. P. AMBRUȘ	11—15	Aspecte ale reacției de aminare a derivaților de piridină
I. PETRARIU și J. STAMBERG	16—20	Degradarea Hofmann a compușilor cuaternari de amoniu în mediu bazic
AL. DĂNESCU și M. MARINESCU	21—24	Măsurarea conductivității electrice a zonei de reacție la flăcările hidrocarburilor gazoase în regim laminar
L. FILIPESCU	25—28	Obținerea fosfatului monopotasic prin procedeul Solvay — modificat
FL. OPREA și D. TALOI	29—31	Considerații privind termodinamica dezantimonierii plumbului
V. COCHECI	32—40	Unele considerații teoretice și practice asupra coagulării, ca proces complex de tratare a apelor
GH. I. JINESCU	41—48	Influența structurii stratului asupra eficienței proceselor realizate în strat fluidizat
M. JALOBEANU și I. MERCEA	49—52	Studiul numeric al cîmpului de concentrație în procesul de transfer izotopic la interfața lichid-vapori
A. MARCU, S. SÎRBU, și S. ȘERBAN	53—58	Aparat semiautomat pentru caracterizarea fizico-chimică a suprafeței catalizatorilor

CRONICĂ

9

AM REȚINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ

59

DOCUMENTARE

64

COMITETUL DE REDACȚIE
AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. **A. Constantinescu**, dr. ing. **F. Cuiban**, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, dr. ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu**, ing. **B. Roșca**, prof. dr. docent ing. **G. C. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**

Redactor
ing. **Nelia Mihăilă**

Fotografia de pe copertă reprezintă uzina de fibre sintetice Săvinești. Vedere parțială

TEMATICA REVISTEI DE CHIMIE

Servind știința și tehnica, Revista de Chimie are drept scop să sprijine, prin materialele pe care le publică și prin problemele care se discută realizarea în cele mai bune condiții ale sarcinilor trasate industriei chimice prin hotărîrea Congresului al X-lea al P.C.R.

Tematica revistei este profilată să cuprindă probleme care interesează cercetarea, proiectarea, producția, controlul fabricației, calitatea producției, protecția muncii, informarea și perfecționarea cadrelor.

I. PROBLEME DE CERCETARE

Articole care se referă la cunoașterea și dezvoltarea bazei teoretice a proceselor și a operațiilor de bază, care privesc tehnologiile curente din industria noastră chimică, ca, de exemplu: teoria proceselor catalitice, bazele teoretice ale principalelor procese fundamentale de prelucrare a hidrocarburilor, a gazelor industriale și a materiilor prime indigene; teoria proceselor fotochimice și electrochimice, care sînt aplicate în industria chimică; teoria operațiilor de prelucrarea mineralelor sau de îmbunătățirea calității produselor, mecanisme ale unor procese referitoare la sinteza organică de bază sau la sinteza fină; cercetări de analiză spectrală și cromatografie; operații unitare și procese de transfer; cinetica industrială.

Articole care se referă la cercetări și încercări de utilaje noi, cu obținerea de parametri superiori, sisteme de automatizare etc.

II. PROBLEME DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ ȘI DE PROIECTARE

Revista publică, îndeosebi, articole de cercetare și de proiectare sau de sinteză din literatura actuală, care se referă la probleme, ca:

a. Valorificarea superioară a materiilor prime naturale și industriale.

b. Tehnologii noi sau perfecționate privind instalații chimice industriale.

c. Probleme de inginerie chimică, de proiectare tehnologică de aparatură chimică de mare productivitate, automatizare.

d. Probleme tehnico-economice privind instalațiile chimice.

e. Probleme legate de exportul de patente ori licențe, precum și de instalații industriale.

f. Modelarea matematică în industria chimică

g. Condiționarea apelor potabile industriale și reziduale

h. Poluarea atmosferei.

III. PROBLEME REFERITOARE LA ORGANIZAREA ȘTIINȚIFICĂ A PRODUCȚIEI.

IV. CALITATEA PRODUSELOR ȘI LĂRGIREA SORTIMENTELOR

V. PROBLEME DE PROTECȚIA MUNCII ȘI TEHNICA SECURITĂȚII

VI. PROBLEME DE PERFECȚIONARE ȘI SPECIALIZARE A CADRELOR TEHNICE

Articolele, studiile, notele care se vor prezenta spre publicare, Revistei de Chimie, trebuie să conțină elemente de tehnică nouă, să privească aspectele economice din toate punctele de vedere, să constituie un factor de progres și de dezvoltare a științei și tehnicii chimice din Republica Socialistă România.

CONTENTS

* * *

The Visit of the Delegation of the Romanian Communist Party to the Polawy Chemical Combine 1

M. FLORESCU

1971 Achievements and 1972 Tasks of the Chemical Industry 2

N. BĂRBULESCU, C. BORNAZ C. GREFF

The Condensation of 1-Allyl-4-Piperidone with Some Aromatic and Heterocyclical Aldehydes 6

N. RĂDULESCU, V. PELLONI-TAMAȘ, I. P. AMBRUȘ

Some Aspects of the Delay Reaction of Pyridine Derivates..... 11

I. PETRARIU, J. STAMBERG

The Hofmann Degradation of the Quaternary Ammonium Compounds in Basic Medium 16

AL. DĂNESCU, M. MARINESCU

Measuring the Electric Conductivity of the Reaction Zone to the Flames of Gaseous Hydrocarbons in Laminary Regime 21

L. FILIPESCU

Obtention of the Monopotassic Phosphate by the Modified Solvay Process.... 25

FL. OPREA, D. TALOI

Considerations Concerning the Lead Deantimoniation 29

V. COCHECI

Some Theoretical and Practical Considerations on the Coagulation as a Complex Water Treatment Process 32

GH. I. JINESCU

The Influence of Layer Structure on the Efficiency of Processes Achieved in Fluidified Layer 41

M. JALOBEANU, I. MERCEA

The Numerical Study of the Concentration Field in the Isotopic Transfer Process at the Liquid — Vapour Interface 49

A. MARCU, S. SÎRBU, S. SERBAN

Semi-automatic Apparatus for the Physical and Chemical Characterization of the Surface of Catalysts 53

N. Bărbulescu, C. Bornaz C. Greff: **The Condensation of 1-Allyl-4-Piperidone with Some Aromatic and Heterocylical Aldehydes**

A series of 1-allyl-3,5-bis-arylidene-4-piperidones have been obtained by condensation of 1-allyl-4-piperidone with some aromatic and heterocyclical aldehydes.
The newly obtained compounds have been studied by means of the I.R. and R.M.N. spectroscopy

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 1, p. 6
D.C. 547.824:66.095.3

I. Petrariu, J. Stamberg: **The Hofmann Degradation of the Quaternary Ammonium Compounds in Basic Medium**

The chemical stability of a series of quaternary ammonium compounds in strongly basic media has been followed by using an original method based on the potentiometric determination of trimethylamine resulted from degradation.
Since the quaternary ammonium compounds have structures similar with those of the strongly basic ions, the study carried out offers new prospects in the synthesis of some anionites more stable than the existing ones.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 1, p. 16
D.C. 543.257.1:546.39

Al. Dănescu, M. Marinescu: **Measuring the Electric Conductivity of the Reaction Zone to the Flames of Gaseous Hydrocarbons in Laminary Regime**

A method of measuring the electric conductivity of the reaction zone to the flames of gaseous hydrocarbons, in laminary regime, based on the conductometric principle is described. The method uses a burner designed with a rectangular slit and prevents the modification of contact resistance between the flame and the electrodes by keeping at a constant value the intensity of the closing current.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 1, p. 21
D.C. 547.2:537.311

L. Filipescu : **Obtention of the Monopotassic Phosphate by the Modified Solvay Process**

On the basis of the equilibrium diagrams in the pseudoquaternary system $K^+ - (C_2H_5)_3NH^+ - H_2PO - Cl^- - H_2O$, the optimum conditions have been established in which the obtention process of the monopotassic phosphate by the modified Solvay process can be directed with high efficiency.
The ways of obtaining the monopotassic phosphate are also reviewed and it is pointed out that the analysed process allows to obtain high yields of a highly pure product from cheap raw materials.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 1, p. 25
D.C. 661.635.212

Fl. Oprea, D. Taloi : **Considerations Concerning the Lead Deantimoniation**

Some aspects concerning the thermodynamics of the lead deantimoniation process are discussed. Starting from the basic reaction of the oxidation of stibium dissolved in lead, the equations expressing the dependence on concentration of the activity coefficients of PbO and Sb_2O_3 have been established. These equations can be used for calculating the excess thermodynamic functions; the oxidation order of the elements from the metallic bath under given temperature, concentration, oxidating agent can be rendered obvious and the decrease limit of their concentration can be theoretically calculated. The equations are able to reproduce with sufficient accuracy the practical results thus supplying many data that can be used on directing the process of oxidating refining of lead.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 1, p. 29
D.C. 669.443.24

Gh. I. Jinescu: **The Infiuence of Layer Structure on the Effiiency of Processes Achieved in Fluidifled Layer**

The influence of the structure of the layer on the processes achieved in fluidified layer is presented. The utilization of vertical vibrations in fluidization leads to the obtention of practically homogenous structures in the layers fluidified with gases; the results of the experimental research reveal the intensification of the thermic transfer gas — solid particles.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 1, p. 41
D.C. 66.096.5

M. Jalobeanu, I. Mercea : **The Numerical Study of the Concentration Field in the Isotopic Transfer Process at the Liquid — Vapour Interface**

One proceeds from the experimental study of the isotopic transfer process at the liquid — vapour interface and it is assumed that the isotopic flow varies exponentially along the interface.
A numerical study of the non-homogenous concentration field in gaseous phase is carried out and the calculated average molar fraction values are compared in conclusion with those obtained by chromatographic analysis.
The calculus algorythm and the programme by means of which the calculus have been performed with a DACICC-200 computer are also presented.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 1, p. 49
D.C. 66.015.23

СОДЕРЖАНИЕ

* * *

Посещение делегации румынской коммунистической партии химического комбината в Полави .. 1

М. ФЛОРЕСКУ

Достижения 1971 года, задания на 1972 год химической промышленности 2

Н. БЭРБУЛЕСКУ, К. БОРНАЗ, К. ГРЕФФ

Конденсация 1-алил-4-пиперидона с рядом ароматических и гетероциклических алдегид 6

Н. РЗДУЛЕСКУ, В. ПЕЛЛОНИ—ТАМАШ, И. П. АМБРУШ

Аспекты по продленной реакций производных пиридина 11

И. ПЕТРАРИУ, Ж. СТАМБЕРГ

Деградация Гоффмана четвертичных соединений аммония в основной среде 16

АЛ. ДЭНЕСКУ, М. МАРИНЕСКУ

Измерение электропроводности реакционной зоны у пламени газообразных углеводородов в ламинарном режиме 21

Л. ФИЛИПЕСКУ

Получение монокалийного фосфата модифицированным способом Солвей..... 25

ФЛ. ОПРЯ, Д. ТАЛОЙ

Соображения относительно обезантимонирования свинца 29

В. КОКЕЧ

Ряд теоретических и практических соображений по коагуляции, как о комплексном процессе по обработке воды 32

Г. И. ЖИНЕСКУ

Влияние структуры слоя на эффективность процессов проведенных в флюидизированном слое .. 41

М. ЖАЛОБЯНУ, Ю. МЕРЧА

Числовое изучение концентрационного поля в процессе изотопной передачи на поверхности контакта жидкость-пар 49

А. МАРКУ, С. СЫРБУ, С. ШЕРБАН

Полуавтоматический аппарат по физико-химическим характеристикам поверхности катализаторов. 53

Н. Бэрбулеску, К. Борназ, К. Грефф: **Конденсация 1-алил-4-пиперидона с рядом ароматических и гетероциклических алдегид.**

Получили ряд 1-алил-3,5-бис-арилиден-4-пиперидона путем конденсации 1-алил-4-пиперидона с некоторыми ароматическими и гетероциклическими алдегидами. Полученные новые соединения изучали при помощи И. К. спектроскопии и ядерным магнитным резонансом.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 1, p. 6
Д.К. 547.824:66.095.3

И. Петрариу, Ж. Стамберг: **Деградация Гоффана четвертичных соединений аммония в основной среде**

Наблюдали за химической стабильностью ряда четвертичных соединений аммония в сильно основных средах, используя оригинальный метод основанный на потенциометрическом дозировании триметиламина, получаемого после деградирования. Так как четвертичные соединения аммония, имеют аналогичную структуру с сильно основными ионообменниками, предпринятое изучение открывает новые перспективы в синтезе некоторых более стабильных анионитов чем те которые существуют.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 1, p. 16
Д.К. 543.257.1:546.39

Ал. Дэнеску, М. Маринеску: **Измерение электропроводности реакционной зоны у пламени газообразных углеводородов в ламинарном режиме.**

Приводится метод измерения электропроводности реакционной зоны у пламени газообразных углеводородов, в ламинарном режиме, основанный на кондуктометрическом принципе. При этом принципе применяется форсунка имеющая прямоугольную щель и предупреждает изменение контактного сопротивления между пламенем и электродами путем сохранения их на постоянной величине интенсивности тока размыкания.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 1, p. 21
Д.К. 547.2:537.311

Л. Филипеску: **Получение монокалийного фосфата модифицированным способом Солвей**

На основании равновесных диаграмм в ложно-четвертичной системы $K^+—(C_2H_5)_3NH^+—H_2PO_4—Cl^-—H_2O$, установили оптимальные условия в которых процесс получения монокалийного фосфата модифицированным способом Солвей, можно проводить с повышенным выходом. Произвели также обозрение процессов получения монокалийного фосфата, указывая что путем расмотренного способа можно получить очень чистый продукт с высоким выходом, из дешевого сырья.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 1, p. 25
Д.К. 661.635.212

Фл. Опря, Д. Талой: **Соображения относительно обезантимонирования свинца**

Обсуждается ряд аспектов по термодинамическому процессу обезантимонирования свинца. Начиная с основной реакции окисления антимония растворенного в свинце, установили уравнения которые выражают зависимость концентрации коэффициентов активности PbO и PbO_2. Эти уравнения могут применятся при расчете избыточных термодинамических функций; можно выявить порядок окисления элементов в металлической ванне в данных условиях температуры, концентрацию, окисляющее вещество и можно расчитать теоретически предел уменьшения их концентрации. Уравнения могут возпроизвести с достаточной точностью, практические результаты предоставляя таким образом множество данных которые могут послужить при прохождении окислительной очистки свинца.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 1, p. 29
Д.К. 669.443.24

Г. И. Жинеску: **Влияние структуры слоя на эффективность процессов проведенных в флюидизированном слое**

Приводится влияние структуры слоя на процессы проведенные в флюидизированном слое. Применение вертикальных вибраций при флюидизировании ведет к получению однородных структур в флюидизированных слоях газами; результаты опытного исследования выявили интенсивность теплопередачи газ-твердые частицы.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 1, p. 41
Д.К. 66.096.5

М. Жалобяну, Ю. Мерча: **Числовое изучение концентрационного поля в процессе изотопной передачи на поверхности контракта жидкость-пар.**

Начинают с опытного изучения процесса изотопной передачи на поверхности контакта жидкость-пар и предполагают что изотопный поток изменяется показательно вдоль поверхности контакта. Предпринимают числовое изучение неоднородного поля концентрации в газообразной фазе, сравнивая в конце величины средних вычисленных молярных фракций, с теми которые получили путем хроматографического анализа. Приводится также расчетный алгоритм и программа при помощи которой провели расчеты на вычислительной машине.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 1, p. 49
Д.К. 66.015.23

INHALT

* * *

Besuch der Delegation der Rumänischen Kommunistischen Partei im Chemischen Kombinat von Polawy 1

M. FLORESCU
Errungenschaften der Chemieindustrie im Jahre 1971 und Aufgaben im Jahre 1972 2

N. BĂRBULESCU, C. BORNAZ, C. GREFF
Kondensation des 1-Allyl-4-Piperidins mit einigen aromatischen und heterozyklischen Aldehyden 6

N. RĂDULESCU, V. PELLONI-TAMAŞ, I. P. AMBRUŞ
Aspekte der Verzögerungsreaktion der Pyridinderivate 11

I. PETRARIU, J. STAMBERG
Hofmannsche Zersetzung der quaternären Ammoniumverbindungen in basischem Medium 16

AL. DĂNESCU, M. MARINESCU
Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Reaktionszone in der Flamme gasförmiger Kohlenwasserstoffe unter laminaren Bedingungen 21

L. FILIPESCU
Herstellung des Monokaliumphosphats durch das modifizierte Solvay-Verfahren 25

FL. OPREA, D. TALOI
Erwägungen in bezug auf die Thermodynamik der Entantimonisierung des Bleis 29

V. COCHECI
Einige theoretische und praktische Erwägungen in bezug auf die Gerinnung, als komplexer Prozess der Wasserbehandlung 32

GH. I. JINESCU
Einfluss der Schichtstruktur auf die Wirksamkeit der Wirbelschichtprozesse... 41

M. JALOBEANU, I. MERCEA
Numerisches Studium des Konzentrationsfeldes im isotopischen Übertragungsprozess an der Zwischenfläche Flüssigkeit-Dampf 49

A. MARCU, S. SÎRBU, S. ŞERBAN
Halbautomatisches Gerät für die physikalische und chemische Kennzeichnung der Katalysatorenoberfläche 53

N. Bărbulescu, C. Bornaz, C. Greff: **Kondensation des 1-Allyl-4-Piperidins mit einigen aromatischen und heterozyklischen Aldehyden**

Es wurde eine Reihe von 1-Allyl-3,5-bis-Aryliden-4-Piperidine durch die Kondensation des 1-Allyl-4-Piperidins mit einigen aromatischen und heterozyklischen Aldehyden gewonnen.
Diese neuen Verbindungen wurden mit Hilfe der Infrarot- und Kernresonanz-Spektroskopie erziet.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 1, p.6
D.K. 547.824:66.095.3

I. Petrariu, J. Stamberg: **Hofmannsche Zersetzung der quaternären Ammoniumverbindungen in basischem Medium**

Es wird die chemische Stabilität einer Reihe quaternärer Ammoniumverbindungen in stark basischen Medien verfolgt. Zu diesem Zweck wird eine neuartige Methode verwendet, die auf der potentiometrischen Bestinmung des, während der Zersetzung anfallenden Trimethylamins beruht.
Da die quaternären Ammoniumverbindungen eine ähnliche Struktur wie die stark basischen Ionenaustauscher aufweisen, erschliesst die Studie neue Perspektiven für die Synthese einiger Anionenaustauscher die stabiler als die bisher bekannten Austauscher sind.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 1, p.16
D.K. 543.257.1:546.39

Al. Dănescu, M. Marinescu: **Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Reaktionszone in der Flamme gasförmiger Kohlenwasserstoffe unter laminaren Bedingungen**

Die Verfasser beschreiben ein Verfahren zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Reaktionszone in der Flamme gasförmiger Kohlenwasserstoffe, unter laminaren Bedingungen, auf Grund des konduktometrischen Systems, Verwendet wurde ein Brenner mit rektangularem Schlitz; einer Veränderung des Kontaktwiderstands zwischen Flamme und Elektroden wurde durch die Beibehaltung eines konstanten Werts der Intensität des Schliesstroms vorgebeugt.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 1, p.21
D.K. 547.2:537.311

L. Filipescu: **Herstellung des Monokaliumphosphats durch das modiflzierte Solvay-Verfahren**

Auf Grund der Gleichgewichtsdiagramme im pseudoquaternären Systems $K^+ - (C_2H_5)_3\,NH^+ - H_2PO_4 - Cl^- - H_2O$ wurden die optimalen Bedingungen festgelegt, durch die der Herstellungsprozess des Monokaliumphosphats durch das modifizierte Solvay-Verfahren auf eine gesteigerte Ausbeute gelenkt werden kann.
Ferner werden die Herstellungsverfahren des Monokaliumphosphats dargelegt und hervorgehoben, dass durch das analysierte Verfahren, aus billigen Rohstoffen eine hohe Ausbeute äusserst reiner Erzeugnisse gewonnen werden können.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 1, p.25
D.K. 661.635.212

Fl. Oprea, D. Taloi: **Erwägungen in bezug auf die Thermodynamik der Entantimonisierung des Bleis**

Es werden einige Aspekte in bezug auf die Thermodynamik der Entantimonisierung des Bleis behandelt. Von der Grundreaktion der Oxydation des im Blei gelösten Antimons ausgehend, wurden die Gleichungen abgeleitet, die die Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten des PbO und Sb_2O_3 von der Konzentration ausdrücken. Diese Gleichungen können zur Berechnung der überschüssigen thermodynamischen Funktionen dienen. Ausgedrückt werden die Oxydationsreihenfolge der Elemente im Metallbad in gegebenen Temperaturbereichen, die Konzentration und der oxydierte Agens, ferner kann theoretisch die Grenze ihrer Konzentrationsverminderung berechnet werden. Die Gleichungen können mit zureichender Genauigkeit die praktischen Ergebnisse wiedergeben, wodurch zahlreiche nützliche Daten für die Führung der oxydierenden Oxydation des Bleis erzielt werden.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 1, p.29
D.K. 669.443.24

Gh. I. Jinescu: **Einfluss der Schichtstruktur auf die Wirksamkeit der Wirbelschichtprozesse**

Es wird der Einfluss der Schichtstruktur auf die, in der Wirbelschicht stattfindenden Prozesse dargelegt Die Anwendung der Vertikalschwingung im Wirbelschichtverfahren führt zur Erzielung praktisch homogener Strukturen in der Gas-Wirbelschicht. Die Ergebnisse der Versuchsforschung weisen auf eine Intensivierung der Wärmeübetragung zwischen Gas und Festteilchen hin.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 1, p.41
D.K. 66.096.5

M. Jalobeanu, I. Mercea: **Numerisches Studium des Konzentrationsfeldes im isotopischen Übertragungsprozess an der Zwischenfläche Flüssigkeit-Dampf**

Die Verfasser gehen vom Experimentalstudium des isotopischen Übertragungsprozesses an der Zwischenfläche Flüssig-Dampf aus und setzen voraus, dass der Isotopenfluss exponentiell entlang der Zwischenfläche variiert. Es wird eine numerische Studie des nichthomogenen Konzentrationsfeldes in der Gasphase unternommen und abschliessend die Werte der errechneten durchschnittlichen Molarfraktionen, mit den, durch chromatographische Analyse erzielten Ergebnissen verglichen.
Ferner wird der Algorithmus und das Programm für die Berechnungen mit dem Automatrechner DACICC-200 bestimmt.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 1, p.49
D.K.6 6.015.23

SOMMAIRE

La visite de la délégation du Parti Communiste Roumain au Combinat Chimique de Polawy..... 1

M. FLORESCU

Réalisations en 1971 et tâches pour 1972 de l'industrie chimique 2

N. BĂRBULESCU, C. BORNAZ, C. GREFF

Condensation de la 1-allyl-4-pipéridone avec certaines aldéhydes aromatiques et hétérocycliques 6

N. RĂDULESCU, V. PELLONI-TAMAŞ I. P. AMBRUŞ

Aspects de la réaction de retardement des dérivés de pyridine 11

I. PETRARIU, J. STAMBERG

Dégradation Hofmann des composés quaternaires d'ammonium en milieu basique 16

AL. DĂNESCU, M. MARINESCU

Mesurage de la conductivité électrique de la zone de réaction chez les flammes des hydrocarbures gazeux en régime laminaire 21

L. FILIPESCU

Obtention du phosphate monopotassique par le procédé Solvay modifié..... 25

FL. OPREA, D. TALOI

Considérations sur la thermodynamique de la désantimoniation du plomb.... 29

V. COCHECI

Quelques considérations théoriques et pratiques sur la coagulation en tant que processus complexe de traitement des eaux 32

GH. I. JINESCU

L'influence de la structure de la couche sur l'efficience des processus utilisés en couche fluidisée 41

M. JALOBEANU, I. MERCEA

Etude numérique du champ de concentration dans le processus de transfert isotopique à l'interface liquide-vapeurs.. 49

A. MARCU, S. SÎRBU, S. SERBAN

Appareil semi-automatique pour la caractérisation physico-chimique de la surface des catalyseurs 53

N. Bărbulescu, C. Bornaz, C. Greff : **Condensation de la 1-allyl-4-pipéridone avec certaines aldéhydes aromatiques et hétérocycliques**

On a obtenu une série de 1-allyl-3,5-bis-arylidène-4-pipéridones par la condensation de la 1-allyl-4-pipéridone avec certaines aldéhydes aromatiques et hétérocycliques.
Les composants nouvellement obtenus ont été étudiés à l'aide de la spectroscopie en I.R. et R.M.N

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 1, p. 6
C.D. 547.824:66.095.3

I. Petrariu, J. Stamberg : **Dégradation Hofmann des composés quaternaires d'ammonium en milieu basique**

On étudie la stabilité chimique d'une série de composés quaternaires d'ammonium en milieux fortement basiques, en utilisant une méthode originale basée sur le dosage potentiométrique de la triméthylamine résultée de la dégradation.
Etant donné que les composés quaternaires d'ammonium ont une structure semblable à celle des échangeurs d'ions fortement basiques, l'étude entreprise ouvre de nouvelles perspectives dans la synthèse de certains anionites plus stables que ceux qui existent actuellement.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 1, p. 16
C.D. 543.257.1;546.39

Al. Dănescu, M. Marinescu : **Mesurage de la conductivité électrique de la zone de réaction chez les flammes des hydrocarbures gazeux en régime laminaire**

On présente une méthode pour mesurer la conductivité électrique de la zone de réaction chez les flammes des hydrocarbures gazeux, en régime laminaire, basée sur le principe conductimétrique. La méthode, utilise un brûleur prévu d'une fente rectangulaire et prévient la modification de la résistance de contact entre la flamme et les éleçtrodes, en maintenant à une valeur constante l'intensité du courant de fermeture

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 1, p. 21
C.D. 547.2:537.311

L. Filipescu : **Obtention du phosphate monopotassique par le procédé Solvay modifié**

Sur la base des diagrammes d'équilibre dans le système pseudo-quaternaire $K^+ - (C_2H_5)_3NH^+ - - H_2PO_4 - Cl^- - H_2O$, on a établi les conditions optimums dans lesquelles le processus d'obtention du phosphate monopotassique par le procédé Solvay modifié peut être dirigé avec des rendements élevés. Passant également en revue les procédés utilisés pour obtenir le phosphate monopotassique, il a été démontré que, par le procédé analysé, on peut obtenir, avec des rendements élevés, un produit très pur, à partir de matières premières peu coûteuses.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 1, p. 25
C.D. 661.635.212

Fl. Oprea, D. Taloi : **Considérations sur la thermodynamique de la désantimoniation du plomb**

On discute certains aspects concernant le processus de désantimoniation du plomb. A partir de la réaction de base de l'oxydation de l'antimoine dissous dans le plomb, on a établi les équations qui expriment la dépendance par rapport à la concentration des cœfficients d'activité du PbO et du Sb_2O_3. Ces équations peuvent être utilisées pour calculer les fonctions thermodynamiques à excès; on peut mettre en évidence l'ordre de l'oxydation des éléments du bain métallique, dans des conditions données de température, concentration, agent oxydant et on peut calculer théoriquement la limite de diminution de leur concentration. Les équations peuvent reproduire avec suffisamment d'exactitude les résultats pratiques, fournissant ainsi de nombreuses données qui peuvent être utilisées pour diriger le processus de raffinage oxydant du plomb.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 1, p. 29
C.D. 669.443.24

Gh. I. Jinescu : **L'infiuence de la structure de la couche sur l'efficience des processus utilisés en couche fiuidisée**

On présente l'influence de la structure de la couche sur les processus réalisés en couche fluidisée. L'utilisation des vibrations verticales dans la fluidisation conduit à l'obtention de structures pratiquement homogènes dans les couches fluidisées à gaz; les résultats de la recherche expérimentale mettent en évidence l'intensification du transfert thermique gaz – particules solides.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 1, p. 41
C.D. 66.096.5

M. Jalobeanu, I. Mercea : **Etude numérique du champ de concentration dans le processus de transfert isotopique à l'interface liquide-vapeurs**

On part de l'étude expérimentale du processus de transfert isotopique à l'interface liquide – vapeurs et on présuppose que le flux isotopique varie de façon exponentielle au long de l'interface. Une étude numérique du champ non-homogène de concentration dans la phase gazeuse est entreprise et on compare finalement les valeurs des fractions molaires moyennes calculées, avec celles obtenues par analyse chromatographique.
On présente également l'algorythme de calcul et le programme utilisé pour effectuer les calculs par la calculatrice DACICC-200.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 1, p. 49
C.D. 66.015.23

E 1 H H G

MŰSZAKI KÖNYVTÁRAK DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONTJA

Index alfabetic pe autori, anul 1972

A

Aldea L. 2, 128
Aldescu S. 2, 140
Arizan S. 2, 132
Armeanu V. 1, 8; 3, 176

B

Baiulescu G. 3, 178
Baliu S. 2, 161
Balog A. 2, 154
Băsceanu M. 3, 227
Bîtcă-Cerbu A. 3, 208
Bednar W. H. 2, 110
Bejan C. 1, 46;
Bcu L. 2, 154
Blidaru V. 4, 266
Bodea N. 2, 110
Brad I. 1, 62
Bulac E. 2, 93

C

Casandra I. 3, 216
Călin C. G 1, 18; 3, 176
Ceaușescu D. 3, 181
Cioica M. 1, 50
Ciolaca D. 4, 259
Chelmu L. 3, 206
Chindler N. 3, 173
Ciupe R. 2, 168
Constantinescu C. 2, 165; 4, 243
Constantinescu Gh. 3, 200;
Constantinescu M. 2, 128
Constantinescu P. 3, 176
Constantinescu T. 1, 38; 3, 224
Costache D. 2, 83
Costache G. M. 3, 213
Costinescu P. 1, 18
Crișan T. 1, 25; 3, 183
Cruceru D. 2, 147

D

Daneș F. 2, 135
Daradics L. 1, 14
Dănel A. 1, 7
Dobrescu E. 1, 62
Drăghici R. 2, 123
Drăgulescu C. 4, 239
Duca Al. 3, 190

F

Fazekaș I. 3, 178
Fișel S. 2, 113

G

Gănescu I. 1, 52; 2, 159
Giuran V. 2, 123
Greff C. 2, 147
Gros I. 2, 98

H

Halus M. 2, 140
Hogea I. 4, 266

I

Iliescu V. 1, 29
Ioan C. 2, 132
Ionescu E. 2, 119
Ionescu D. T. 2, 145

J

Julean I. 4, 239

K

Knejev M. 3, 196
Kolek H. 2, 98

L

Landauer O. 2, 135
Leahu A. 3, 204
Leizerovici E. 4, 259
Levința L. 2, 107
Liteanu C. 2, 93
Lupu A. M. 2, 151

M

Maior O. 1, 38
Manoliu C. 2, 93; 3, 178
Manu I. 2, 110
Marcu Z. 1, 62
Mateiciuc V. 2, 128
Moldoveanu G. 2, 103
Muntean I. 2, 140; 2, 161; 4, 255

N

Născuțiu T. 2, 171;
Neamțu I. 3, 196
Nimară A 4, 239

O

Olaru M 3, 227
Oltenașu M. 4,246
Oprescu D. 1, 52
Oprescu Gr. 4 259

P

Părăușanu V. 2, 135; 4, 266
Păsculescu M. 4, 255
Pătroescu C. 2, 165; 3, 213 4, 243
Păucescu D. Șt. 3, 198
Pircălăbescu D. I. 3, 216
Popa Gr. 1, 7; 2, 103; 2, 147; 3, 213; 4, 243
Popescu A. 1, 52; 2, 159
Popescu H. 1 59; 2 168
Popescu M. 2, 143
Popescu S. 3, 222
Preda M. 2, 159

R

Rădulescu M. D. Fl. 1, 22
Rizescu C. 3, 204
Rusu V. 1, 46

S

Sasu S. 2, 83
Sava L. 4, 246
Schlosser L. 2, 107
Sîrbu A. 3, 181
Sîrghie I. 2, 113
Stadnicov T. 2, 128
Stănescu M. 2, 161; 4, 262
Sterescu M. 2, 132
Suciu G. 3, 187
Szöcs E. 3, 193

T

Teodorescu Gr. 1, 65; 2, 151
Teodorescu N. 1, 55
Teodorescu V. 2, 140; 4, 262
Tiuliu Fl. 3, 204
Toma C. 4, 255
Toma O. 1, 25; 3, 183
Tomi B. 2, 93; 3, 178
Tökés Béla 3, 187
Tudorache Gh. 2, 145
Tudoriu E. 1, 46;

Ț

Țurcanu C. 1, 29

U

Unterman W. H. 3, 190

V

Várhelyi Cs 1, 52
Vîlceanu R. 3, 196
Voinov V. 2, 132

W

Wohl L. 2, 132

Z

Zuchi Gh. 2, 143
Zugrăvescu M. 2, 119
Zugrăvescu P. 1, 6

Autori recenzați în coloanele revistei

B

Belcher, R, 1, 69
Berg, J. 3

C

Charlot, G. 1, 69
Croitoru, V. 2, 170
Creuthamel, E. C 1, 70
Elwell, W. . 3, 235

G

Gneuck, G. 3, 235

H

Heisenberg, W. 1, 69
Hesse, G. 3, 235

J

Jeffery, G. P. 1, 69

K

Kékedy, L. 1, 70

M

Macdonald, M.G.A. 1,69

N

Născuliu, T. 2,170
Nuiten, J. A. 1,69

P

Popa, Gr. 2,170
Price, W. F. 3, 203

W

Wichtl, N. 3,235
Wood, F.D. 3,235

Index alfabetic de materii şi noţiuni pe anul 1972

Articole de interes general

1, 6 Editorial
1, 13 Metode de analiză a poluanţilor atmosferici
1, 21 Prima conferinţă naţională de chimie analitică din Bulgaria (cronică)
1, 28 Noi publicaţii de specialitate
1, 61 Simpozion cu tema ,,Cromatografia cu gradienţi''
1, 68 Prima conferinţă europeană de chimie analitică
1, 69 Physics and Beyond — Encounters and conversations (recenzie)
1, 69 Quantitative inorganic analysis (recenzie)
1, 69 Cours de chimie analytique générale (recenzie)
1, 69 Chemical methods of rock analysis (recenzie)
1, 70 Applied Gamma Ray Spectrometry (recenzie)
1, 70 Analiza fizico-chimică (recenzie)
1, 71 Calendarul manifestărilor internaţionale
2, 109 Handbook of Elemental Abondances in Meteorites (recenzie)
2, 112 Lucrările ştiinţifice ale institutului de chimie tehnologică din Praga (cronică)
2, 118 O nouă revistă de chimie analitică (cronică)
2, 122 X Ray Spectrometrie (recenzie)
2, 164 Congresul internaţional IUPAC de chimie analitică 3—7 aprilie 1972 Kyoto-Japonia (cronică)
2, 170 Chimie analitică cantitativă, gravimetrie (recenzie)
2, 171 1872—1972. Un secol de la naşterea lui M. Tvet
3, 203 Analitical atomic spectrometrie (recenzie)
3, 235 Die Pharmakognostisch-chemische Analyse (recenzie)
3, 235 Chromatographisch prakticum (eine anleitungzur-kritischen Durchführung chromatographischer Arbeiten) (recenzie).
3, 235 Gaschromatografie in der Metallurgie
3, 235 Analytical chemistry of molybdenum and tungsten (recenzie)

A

A.B.S. (determinarea prin spectrofotometria de absorbţie atomică a urmelor de fier, zinc, sodiu, magneziu din) 1,25
Absorbţie atomică (determinarea cadmiului şi a cuprului prin) 2,93
Acetilacetonat cobaltic şi cobaltos (separarea şi determinarea în prezenţa poliacetatului de vinil) 2, 107
Acetilena fabricată din carbid (analiza prin cromatografie în fază gazoasă a impurităţilor din) 3, 206
Acetonă (utilizări în analiza cantitativă gravimetrică) 1, 22
Acid clorhidric (determinarea diizobutilcarbamoil clorurii în prezenţă de) 2, 119
Acid sulfosalicilic (determinarea constantelor de stabilitate ale complecşilor de Fe (III) prin metoda potenţiometrică cu), 2,110
Acridină (determinarea colorimetrică a) 2, 159
Alcool metilic (consideraţii asupra determinării spectrofotometrice directe în ultraviolet a sevinului în prezenţa rogorului, dipterexului, aldrinului şi a lindanului în mediu de) 2, 123
Aldrin (consideraţii asupra determinării spectrofotometrice în ultraviolet a sevinului în prezenţa) 2, 123
Alchilfenol (spectrele în infraroşu ale unor) 2, 140
Alumine (dozarea rapidă a ionului azotic din) 3, 227
Aminofenazonă (determinarea amperometrică a) 1,50
Analiza cantitativă (prin cromatografie în strat subţire dintr-un amestec de reacţie a 4, 4'— bipiridilului) 3, 196
Analiza cantitativă anorganică (recenzie) 1, 69
Analiza cantitativă gravimetrică (citeva utilizări ale acetonei în) 1, 22
Analiza chimică (complecşi tiocianatici-cromici în) 1, 52 ; 2, 159
Analiza fizico-chimică (recenzie) 1, 70
Analiza prin fluorescenţă de radiaţii X excitate cu surse radioactive (posibilităţi de utilizare a detectoarelor cu semiconductoare în) 2, 128
Analiza prin metoda cinetică, 2, 83
Analogii sării lui Reinecke (determinarea gravimetrică şi volumetrică a Cu (II) cu) 1, 52
Antrachinonă (determinarea polarografică a) 3, 222
Ape minerale (determinarea litiului şi manganului din) 3, 178
Atebrină (determinarea colorimetrică a) 2, 159
Azida de sodiu (utilizarea catalazei ca reactiv pentru dozarea) 1, 62

B

Bauxită (determinarea galiului din) 1,18
Benzantronă (determinarea polarografică a) 3, 222
4,4'-bipiridil (analiza cantitativă dintr-un amestec de reacţie prin cromatografie în strat subţire a) 3, 196
Bismut (determinarea fotocolorimetrică din plumbul comercial a urmelor de) 3,176
Bismut (determinarea polarografică într-un sistem hidrolizat a) 4, 239
Bromtalatul de pironină G (studiul spectrofotometric al formării şi separării) 1, 34

C

Cadmiu (determinarea prin absorbţie atomică dintr-un catalizator de cadmiu, cupru şi bariu a) 2, 93
Calciu (determinarea prin spectrofotometrie de absorbţie atomică din soluţia saturată de clorură de zinc a conţinutului de urme de) 3, 183
Catalază (utilizarea ca reactiv pentru dozarea peroxizilor de hidrogen şi a azidei de sodiu) 1, 62
Cationiţi silicoşi (studiul în infraroşu al) 2, 145
Chimie analitică (metode de separare a paladiului în) 1, 7
Chimie analitică (Congresul internaţional IUPAC de) 2,164
Chimie analitică (o nouă revistă de) recenzie, 2, 118
Chimie analitică (prima conferinţă în Bulgaria de) cronică, 1, 21
Chimie analitică cantitativă. Gravimetrie, (recenzie) 2,170
Chimie analitică generală (curs de), recenzie, 1, 69
Chimie tehnologică (lucrările ştiinţifice ale institutului din Praga de), recenzie 2, 112
Chinină (determinarea cantitativă din formele farmaceutice a) 2, 143
Clorhidratul de 3-piperidino-1, 1-difenil-1-propanol (caracteristicile spectrale în I.R. ale complexului obţinut cu reineckat şi ale) 2, 151
Clorhidratul de 3-piperidino-1, 1-difenil-1-propanol (metode de determinare pentru) 2, 151
Clorură de zinc (determinarea prin spectrofotometrie de absorbţie atomică a conţinutului de zinc şi a urmelor de fier, plub, sodiu, nichel, calciu şi magneziu din soluţia saturată de) 3, 183
Co(II) (separarea prin difuziune în schimbători de ioni a ionilor de) 2, 135
Complecşi tiocianato-cromici în analiza chimică : 1,52 ; 2,159
Compuşi organo-tiofosforici marcaţi cu ^{32}P (studiul cromatografic al purităţii şi stabilităţii unor) 1, 29

Constanta de stabilitate (determinarea prin metoda potenţiometrică) 2, 110
Cromatografia în fază gazoasă (analiza impurităţilor din acetilena fabricată din carbon prin) 3,206
Colorantul Astrazon Rosa F. G. (asupra reacţiei de culoare dintre Tl (III) şi) 4, 243
Colorantul Astrazon Rosa F. G. (studiul prin metoda extractiv spectrofotometrică al reacţiei dintre Ga (III) şi) 2, 165
Colorantul Astrazon Roza FG (studiul spectrofotometric folosind extracţia în solvenţi organici a reacţiei dintre In (III) şi) 3, 213
Coloranţi azoici heterociclici (relaţii între structură şi R_f la) 4, 262
Coloranţi bazici (studii spectrofotometrice ale reacţiilor de culoare dintre metale şi) 3, 200
Cromatografia în stare gazoasă (în metalurgie), recenzie, 3,
Cromatografia în strat subţire (recenzie) 1, 58
Cromatografie în strat subţire (analiza cantitativă a 4,4′ — bipiridilului dintr-un amestec de reacţie a) 3, 196
Cromatografia pe strat subţire (comportarea unor sisteme heteroaromatice triciclice condensate liniar în) 1, 38
Cu (II) determinarea gravimetrică şi volumetrică cu analogii sării lui Reinecke XIII.) 1, 52
Cu (determinarea prin spectrografie de emisie în ultraviolet din produsele petroliere, a) 4, 255,
Cupru (determinarea prin absorbţie atomică dintr-un catalizator de cadmiu, cupru şi bariu a) 2, 93

D

Derivat azopirazolonic (studiul compusului de Zr (IV) cu un nou) 2, 147
Detectoare cu semiconductoare (posibilităţi de utilizare în analiza prin fluorescenţă de radiaţii X excitate cu surse radioactive) 2,128
Determinarea amperometrică (a aminofenazonei) 1, 50
Determinarea colorimetrică (a acridinei şi a derivaţilor săi— rivanol şi atebrină) 2, 159
Determinarea colorimetrică (a molibdenului separat prin schimb ionic din catalizatorul uzat Co-Mo-Al) 4, 259
Determinarea fotocolorimetrică (a bismutului) 3, 176
Determinarea polarografică (a benzantronei şi antrachinonei), 3, 222
Determinarea polarografică (a bismutului într-un sistem hidrolizat) 4, 239
Determinarea prin spectrofotometria de absorbţie atomică, (a conţinutului de zinc şi a urmelor de fier, plumb, sodiu, nichel, calciu şi magneziu din soluţia saturată de clorură de sodiu) 3, 183
Determinări de *p*H (calcularea unor constante de disociere consecutivă pe baza) 2, 103
Determinarea prin spectrofotometria de absorbţie atomică (a urmelor de fier, zinc, sodiu, magneziu din A.B.S.) 1, 25
Determinarea spectrofotometrică (calcularea unor constante de disociere consecutivă pe baza) 2,103
Determinarea spectrofotometrică directă în ultraviolet (consideraţii asupra) 2, 123
Dialchilditiofosfaţi (spectrele în infraroşu ale unor) 2, 161
Diazoniu (structura combinaţiilor obţinute prin cuplarea cu β — dicetone a sărurilor de) 2, 154
β — dicetone (structura combinaţiilor obţinute prin cuplarea sărurilor de diazoniu cu) 2, 154
Diizobutilcarbamoilclorurii (determinarea în prezenţă de acid clorhidric şi fosgenă) 2, 119
Dipterex (consideraţii asupra determinării spectrofotometrice directe în ultraviolet a sevinului în prezenţa) 2, 123
Disociere consecutivă (calcularea pe baza determinărilor spectrofotometrice şi de *p*H a unor constante de) 2, 103
Dozarea colorimetrică a fosfaţilor (contribuţie la) 2, 98

E

Extracţia în solvenţi organici (studiul spectrofotometric al reacţiei dintre In (III) şi colorantul Astrazon Rosa F.G. folosind) 3, 213

F

Fe (III) (cinetica extracţiei cu tenoiltrifluoroacetonă) 2,113
Fe (III) (determinarea cu acid sulfosalicilic prin metoda potenţiometrică a complecşilor de) 2, 110
Fe (determinarea prin spectrografie de emisie în ultraviolet din produsele petroliere a), 4, 255
Fe (II) (separarea prin difuziune în schimbători de ioni a ionilor de) 2, 135
Fier (determinarea prin spectrofotometria de absorbţie atomică a urmelor din A.B.S. de) 1, 25
Fier (determinarea prin spectrofotometria de absorbţie atomică din soluţia saturată şi clorură de zinc a conţinutului de urme de) 3, 183
Fonte (determinarea simultană a siliciului şi fosforului din) 3, 193
Fosfaţi (contribuţii la dozarea colorimetrică a) 2, 98
Fosfor (determinarea simultană din fonte a siliciului şi) 3, 193
Fosgen (determinarea diizobutilcarbamoil cloruril în prezenţă de) 2, 119
Fotometria în flacără (determinarea sodiului din zeoliţii de tip A şi X prin) 3, 208

G

Ga (III) (studiul prin metoda extractiv spectrofotometrică al reacţiei dintre colorantul Astrazon Roza F. G. şi) 2, 165
Galiu (determinarea din bauxite a) 1, 18
Griseofulvina (determinarea comparativă din etapele procesului de fabricaţie a) 3, 190

H

Hexametilentetramină (determinarea indirectă prin metoda polarografică a) 3, 187

I

In(III) (studiul spectrofotometric, folosind extracţia în solvenţi organici, al reacţiei dintre colorantul Astrazon Roza F G şi) 3, 213
Indicatori complexonici (grupa negrilor de eriocrom ca) 3,198
Indigocarmin (determinarea nitraţilor din apă, printr-o metodă de titrare colorimetrică cu) 3, 181
Industria siderugică (alegerea metodelor de analiză în laboratoarele uzinale din) 3, 173
Ionul azotic (dozarea rapidă din alumine a) 3, 227
Ion complex $[Ga\ Cl_4]^-$ (formarea şi separarea cu verde tetralină a combinaţiei)— 1, 18

L

Litiu (determinarea prin spectrofotometria de absorbţie atomică din apele minerale a) 3, 178
Lindan (consideraţii asupra determinării spectrofotometrice directe în ultraviolet a sevinului în prezenţa) 2, 123

M

Magneziu (determinarea prin spectrofotometria de absorbţie atomică din soluţia saturată de clorură de zinc a conţinutului de urme de) 3, 183
Magneziu (determinarea prin spectrofotometria de absorbţie atomică a urmelor din A.B.S. de) 1, 25
Mangan (determinarea prin spectrofotometria de absorbţie atomică din apele minerale a) 3, 178
Medicamente cu funcţie amină primară — NH_2 liberă VIII (studiul analitic al) 1, 55
Metale (studii spectrofotometrice ale reacţiilor de culoare dintre coloranţi bazici şi) 3, 200
Meteoriţi (manual privind abundenţa elementelor în) (recenzie) 1,70
Metoda cinetică (analiza prin) 2, 83
Metoda extractiv-spectrofometrică (studiul reacţiei dintre Ga (III) şi colorantul Astrazon Roza FG prin) 2, 165
Metode fizice de analiză (tetrafenilboratul de sodiu în) 1, 50
Metoda polarografică (determinarea indirectă a hexametilentetraminei prin) 3, 187
Metoda potenţiometrică (determinarea constantelor de stabilitate ale complecşilor de Fe (III) cu acid sulfosalicilic prin) 2,110

Metode radiometrice de analiză (recenzie) 2, 170
Metode de separare (a paladiului) 1, 7
1-metoxi-4-N-acetilamino-2-aminobenzen (metodă de determinare a). Caracteristicile spectrale în vizibil şi infraroşu ale complexului obţinut cu reineckat de (amoniu) 1, 65
Molibden chimia analitică a), recenzie 3, 235
Molibden (determinarea colorimetrică separat prin schimb ionic din catalizatorul uzat Co-Mo-Al a) 4, 259

N

N-butinil — N' — carbetoximetilendiamină (dozarea prin spetrofotometrie în I. R. a) 2, 132
Negri de eriocrom (ca indicatori complexometrici) 3, 198
N_1 — (4,6 - dimetil - 2 - pirimidil) sulfanilamida (o nouă metodă pentru determinarea cantitativă a) 1, 55
Ni (determinarea prin spectrografie de emisie în ultraviolet din produsele petroliere a) 4, 255
Ni (II) (separarea prin difuziune în schimbători de ioni a ionilor de) 2, 135
Nichel (determinarea prin spectrofotometrie de absorbţie atomică din soluţia saturată de clorură de zinc a conţinutului de urme de) 3, 183
Nitraţi (determinarea cu indigocarmin din apă, prin metodă de titrare colorimetrică a) 3, 181
N_1 — (4-metil - 2 - pirimidil) sufanilamida (o nouă metodă pentru determinarea cantitativă a) 1, 55

P

Paladiu (metode de separare a) 1, 7
Peroxid de hidrogen (utilizarea catalazei ca reactiv pentru dozarea) 1, 62
Plumb (determinarea fotocolorimetrică a urmelor de bismut din) 3, 176
Plumb (determinarea prin spectrofotometria de absorbţie atomică din soluţia saturată de clorură de zinc a conţinutului de urme de) 3, 183
Poliacetatul de vinil (separarea şi determinarea acetilacetonatului cobaltic şi cobaltos în prezenţa) 2, 107
Probe în lucrările C.S.S. (dispozitiv şi procedeu simplificat de aplicare a) 3, 224

R

Răşini schimbătoare de ioni (studiu asupra comportării la iradiere a) 4, 246
Reacţii de culoare dintre unii coloranţi bazici şi metale (studii spectrofotometrice ale) 3, 200
Reineckat (metode de determinare pentru clorhidratul de 3-piperidină-1, 1-difenil — 1 — propanol: caracteristicile spectrale în I. R. ale clorhidratului şi ale complexului obţinut cu) 2, 151
Reineckat de amoniu (caracteristicile spectrale în vizibil şi infraroşu ale complexului obţinut în metoda de determinare a produsului 1-metoxi — 4 — N-acetil-amino-2-aminobenzen cu) 1, 65
Rivanol (determinarea colorimetrică a) 2, 159
Roci (metode chimice de analiză a) recenzie 1, 69
Rogor (consideraţii asupra determinării spectrofotometrice directe în ultraviolet a sevinului în prezenţa) 2, 123

S

Schimb ionic (determinarea colorimetrică a molibdenului din catalizatorul uzat Co-Mo-Al separat prin) 4, 259
Schimbător de ioni (separarea ionilor de Co (II), N(II) şi Fe (II) prin difuziune în) 2, 135
Semiconductoare (posibilităţi de utilizare în analiza prin fluorescenţă de radiaţii X excitate cu surse radicactive a) 2, 128
Sevin (consideraţii asupra determinării spectrofotometrice directe în ultraviolet a) 2, 123
Siliciu (determinarea simultană din fonte a fosforului şi a) 3, 193
Sisteme heteroaromatice triciclice condensate liniar (comportarea în cromatografie de strat subţire a unor) 1, 38
Sodiu (determinarea din A.B.S. prin spectrofotometria de absorbţie atomică a urmelor de) 1, 25
Sodiu (determinarea din zeoliţii de tip A şi X prin fotometria în flacără folosind schimbul ionic în condiţii dinamice a) 3, 208
Sodiu (determinarea prin spectrofotometria de absorbţie atomică din soluţia saturată de clorură de zinc a conţinutului de urme de) 3, 183
Sparteină sulfurică indigenă (studiul analitic privind stabilitatea formelor farmaceutice ce conţin) 3, 204
Spectrofotometria de absorbţie atomică (determinarea litiului şi manganului din apele minerale prin) 3, 178
Spectrofotometria de absorbţie atomică (determinarea urmelor de fier, zinc, sodiu şi magneziu din A.B.S. prin) 1, 25
Spectrofotometrie în I.R. (dozarea N-butiril-N'-carbetoximetilendiaminei prin) 2, 132
Spectrografie de emisie în ultraviolet (determinarea Ni, V, Cu şi Fe din produsele petroliere prin) 4, 255
Spectroscopia de absorbţie în infraroşu (determinarea maselor moleculare de substanţe tensioactive neionice prin) 4, 266
Spectrometria cu raze X (recenzie) 1, 28
Substanţe superficial active (separarea prin cromatografie în strat subţire a) 1, 14
Substanţe tensioactive neionice (determinarea prin spectroscopie de absorbţie în infraroşu a maselor moleculare de) 4, 266
Substanţe tensioactive (dozarea urmelor de) 1, 46;
Structura petroliferă Moreni-Gura Ocniţei (determinarea compoziţiei chimice a mediului solid din neogenul) 3, 216
Studiul cromatografic (al purităţii şi al stabilităţii unor compuşi organo-tiofosfonici marcaţi cu ^{32}P) 1, 29
Studiul spectrofotometric (al formării şi separării bromtalatului de pironină G) 1, 34
Studiul spectrofotometric (al reacţiei dintre In (III) şi colorantul Astrazon Roza FG, folosind extracţia în solvenţi organici) 3, 213
Studiul spectrofotometric (al reacţiilor de culoare dintre unii coloranţi bazici şi metale) 3, 200

T

Tenoiltrifluoroacetonă (cinetica extracţiei Fe (III) cu) 2, 113
Tetrafenilboratul de sodiu (în metode fizice de analiză) 1, 50
Tl (III) (asupra reacţiei de culoare între colorantul Astrazon Roza F G şi) 4, 243
Titrare colorimetrică (determinarea cu indigocarmin a nitraţilor din apă, printr-o metodă de) 3, 181

U

Ulei volatil din frunzele de nuc (cercetări prin cromatografie în strat subţire şi în fază gazoasă asupra) 2, 168
Ulei volatil din frunzele de nuc (consideraţii asupra spectrului în infraroşu) 1, 59

V

V (chimia analitică a) recenzie 3, 235
V (determinarea prin spectrografie de emisie în ultraviolet din produsele petroliere a) 4, 255
Verde tetralină (formarea şi separarea combinaţiei ionului complex $[Ga\ Cl_4]^-$ cu) 1, 18

Z

Zeoliţii de tip A şi X (determinarea sodiului prin fotometria în flacără folosind schimbul ionic în condiţii dinamice din) 3, 208
Zinc (determinarea prin spectrofotometria de absorbţie atomică din soluţia saturată de clorură de zinc a conţinutului de) 3, 183
Zinc (determinarea prin spectrafotometria de absorbţie atomică a urmelor din A.B.S. de) 1, 25
Zr (IV) studiul cu un nou derivat azopirazolonic al compusului de) 2, 147

VIZITA DELEGAȚIEI PARTIDULUI COMUNIST ROMÂN LA COMBINATUL CHIMIC DIN POLAWY

Cu prilejul participării la Congresul al VI-lea al P.M.U.P. delegația Partidului Comunist Român în frunte cu tovarășul Nicolae Ceaușescu a vizitat Combinatul chimic din Polawy.

Muncitorii, inginerii și tehnicienii din industria noastră chimică au luat cunoștință cu entuziasm despre acest eveniment care constituie o nouă expresie a prieteniei dintre popoarele român și polonez, dintre P.C.R. și P.M.U.P., dintre chimiștii români și chimiștii polonezi.

Primele unități ale Combinatului chimic din Polawy au început să producă în 1966, adăugînduli-se, an de an, noi obiective, astfel că în prezent are o capacitate de producție de 5 000 t îngrășăminte pe zi. Atrăgînd în activitatea industrială peste 5 000 de oameni, combinatul, amplasat într-o regiune agrară, a adus mari transformări în viața orașului, care și-a triplat numărul de locuitori. Congresul al VI-lea al P.M.U.P. a fost întîmpinat de colectivul combinatului cu realizarea a 5 mil. t de îngrășăminte minerale în perioada scursă de la intrarea în funcțiune a primelor instalații.

Salutați călduros de muncitori, oaspeții au vizitat fabrica Polawy, care produce uree, fabrica de săruri de amoniu, fabrica de saci de polietilenă și instalația care produce gheață uscată. În cadrul vizitei, tovarășul Nicolae Ceaușescu s-a interesat de capacitățile de producție, de procedeele tehnologice utilizate, de felul în care combinatul își asigură cadrele necesare.

La însufletita adunare la care au participat muncitori ingineri și tehnicieni, reprezentanți ai organizației de partid, ai Uniunii Tineretului Socialist, ai sindicatelor, Jan Olejniczak, secretarul organizației de partid al combinatului, a arătat în cuvinte calde că este o adevărată onoare pentru chimiștii de la Polawy de a găzdui în mijlocul lor pe distinșii reprezentanți ai Partidului Comunist Român, în frunte cu tovarășul Nicolae Ceaușescu. A relevat apoi succesele obținute de chimiștii de la Polawy.

În cuvîntul său rostit în limba română, Ryszard Szczierzynski, care a studiat în țara noastră a relevat excepționala pregătire profesională primită la Institutul de petrol, gaze și geologie din București care îi permite să ocupe posturi de răspundere.

Primit cu îndelungi aplauze a luat cuvîntul tovarășul Nicolae Ceaușescu, care a adresat organizației de partid și tuturor lucrătorilor din combinat calde felicitări pentru rezultatele pe care le-au obținut. „Cred că este bine, a subliniat secretarul general al P.C.R., ca între combinatele noastre și ale dumneavoastră să existe o întrecere pentru a produce mai bine, mai ieftin, în interesul dezvoltării construcției socialiste.“ În continuare a fost scoasă în evidență atenția care se acordă dezvoltării în perspectivă a industriei chimice românești care crește cu 17—18% avînd deci ritmul cel mai înalt din actualul cincinal.

În încheierea mitingului un grup de muncitori au oferit tovarășului Nicolae Ceaușescu macheta uneia din instalațiile combinatului. Delegația română a oferit Casei de cultură a chimiștilor albume de discuri de muzică românească.

Înainte de a se despărți de colectivul care i-a făcut o primire atît de caldă, tovarășul Nicolae Ceaușescu a scris în Cartea de onoare cuvinte de felicitări colectivului combinatului exprimîndu-și convingerea că relațiile între chimiștii români și polonezi vor fi tot mai strînse.

Vizitînd Combinatul de îngrășăminte „AZOT", obiectiv de o deosebită însemnătate în dezvoltarea economiei Poloniei socialiste, adresez călduroase felicitări colectivului de muncitori, ingineri și tehnicieni pentru rezultatele obținute și îi urez succese noi în activitatea creatoare, în realizarea sarcinilor ce-i revin din programul elaborat de Congresul al VI-lea al Partidului Muncitoresc Unit Polonez.

Îmi exprim convingerea că între chimiștii de la Polawy și cei din întreprinderile din România se vor stabili relații cît mai strînse de colaborare, care vor contribui la dezvoltarea industriei chimice din țările noastre și, în același timp, la dezvoltarea prieteniei dintre popoarele noastre.

8 DECEMBRIE 1971.

N. Ceaușescu

REALIZĂRI ÎN 1971, SARCINI PE 1972 ALE INDUSTRIEI CHIMICE

MIHAIL FLORESCU
Ministrul Industriei Chimice

Industrializarea socialistă, condiție esențială pentru asigurarea bazei materiale necesare progresului în toate domeniile activității societății noastre, înregistrează an de an succese deosebite, care situează România printre țările cu o industrie dezvoltată și modernă, garanția avîntului continuu pe drumul progresului și civilizației.

În epoca contemporană progresele științifice și tehnice au făcut din industria chimică o mare furnizoare de produse de mare și de mic tonaj, care asigură lărgirea producției de bunuri materiale și progresul tehnic în toate ramurile industriei, ea fiind una din ramurile de bază ale economiei naționale, situîndu-se în țara noastră ca volum al producției industriale, pe locul al doilea, imediat după industria constructoare de mașini.

Ceea ce caracterizează dezvoltarea industriei chimice din acest cincinal este îmbunătățirea calitativă a structurii producției acesteia, orientarea dezvoltării făcîndu-se cu prioritate spre acele ramuri a căror produse sînt cel mai mult solicitate pe piața externă și internă, la introducerea în circuitul economic a unor produse cu un grad superior de prelucrare, la creșterea prioritară a producției de mic tonaj, dar de mare valoare ca utilizări și prețuri.

Acum, după încheierea primului an din acest cincinal, făcînd un bilanț asupra rezultatelor înregistrate de industria chimică în anul care a trecut, constatăm cu vădită satisfacție că sarcinile de plan prevăzute au fost înfăptuite cu succes.

Volumul producției valorice a fost realizat și depășit cu 1,3%, înregistrînd o creștere de 12,6% față de realizările anului 1970, respectiv un plus de aproape 4,5 miliarde lei. Este suficient de amintit că depășirile importante la unele produse de bază ce condiționează dezvoltarea celorlalte ramuri ale economiei sînt destul de însemnate. Ca, de exemplu, la firele și fibrele chimice s-a înregistrat o creștere a producției cu 19 000 tone în 1971 față de 1970, la materiale plastice și rășini sintetice cu 44 000 tone, la carbid cu 48 000 tone, la sodă caustică cu 15 000 tone, la anvelope cu 187 mii bucăți.

PRODUSE ANORGANICE

— mii tone —

Produsul	Realizări 1970	Realizări 1971	1971 / 1970 %
Acid sulfuric	994	1 048	105,4
Sodă calcinată	582	601	103,3
Sodă caustică	317	332	104,7
Bicromat de sodiu 100% Cr_2O_3	4,2	4,6	109,0
Clor	171	171	100,0
Carbid	189	237	125,0
Acid clorhidric	87	90	102,0

ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE

— mii tone —

Produsul	Realizări 1970	Realizări 1971	1971 / 1970 %
Îngrășăminte chimice 100% S.A.	895	1 082	120,9
Îngrășăminte cu fosfor 100% P_2O_5	244	245	100,0
Îngrășăminte cu azot 100% N_2	647	826	127,5
Îngrășăminte cu potasiu 100% K_2O_2	4	11	275

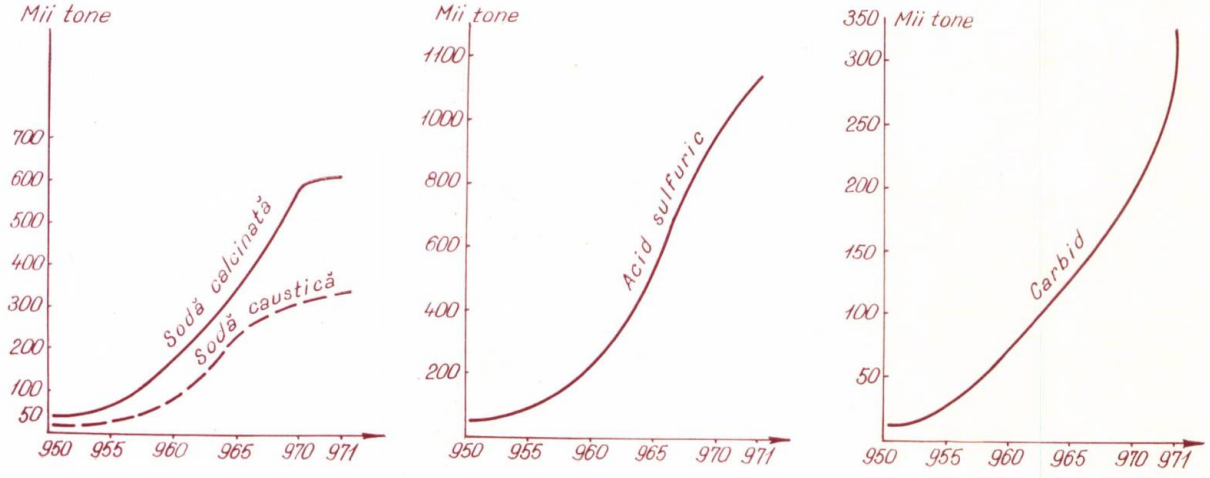


Fig. 1.

PRODUSE PETROCHIMICE

— mii tone —

Produsul	Realizări 1970	Realizări 1971	1971 / 1970 %
Etilenă	110,6	123	111,2
Propilenă	100,7	90,6	82,0
Butadienă	48	51	106,0
Benzen	125	109,2	87,4
Toluen	117	124	106,0
Xileni	128,6	137	107
Amoniac	983	1 212	123,0
Metanol	90	94	104,0
Acid cianhidric	4,4	4,7	108,3

MATERIALE PLASTICE

— mii tone —

Produsul	Realizări 1970	Realizări 1971	1971 / 1970 %
Total materiale plastice și rășini sintetice	206	250	121,0
din care:			
— policlorură de vinil	56	73	129
— polietilenă	66	82	124
— polistiren	11	13	116
— fenoplaste	2	2	100

FIRE ȘI FIBRE CHIMICE

— mii tone —

Produsul	Realizări 1970	Realizări 1971	1971 / 1970 %
Fire și fibre chimice — total	76	95	126
din care:			
— fire și fibre sintetice	29	37	124
— fire și fibre artificiale	47	58,9	125,0

Dezvoltarea industriei chimice în anul expirat s-a materializat de asemenea în creșterea susținută a producției de coloranți, lacuri și vopsele, auxiliari pentru industria textilă și de pielărie și produse prelucrate din materiale plastice. Elocvent este faptul că întreaga producție chimică realizată în anul 1971 este aproape egală cu aceea realizată în anii 1967 și 1968, luați la un loc. Pentru realizarea acestei producții, concomitent cu dezvoltarea și modernizarea unor capacități de producție și a unei mai bune folosiri a celor existente, au fost puse în funcțiune un număr de 42 capacități productive, fapt ce a contribuit la diversificarea producției chimice, la lărgirea bazei de produse chimice pentru celelalte ramuri ale economiei.

Sarcina de creștere a productivității muncii pe anul 1971 a fost realizată și depășită, înregistrîndu-se o creștere de 8,9% față de realizările anului 1970. S-au obținut beneficii peste plan în valoare de peste 200 milioane lei.

Evident, este un succes deosebit care explică dincolo de aceste cifre sintetice, capacitatea chimiștilor noștri de a stăpîni tot mai bine tehnica modernă, dorința lor mereu vie de a se alinia în fruntea eforturilor orientate spre asigurarea unui înalt dinamism industriei chimice.

Prevederile de dezvoltare a industriei chimice în anul 1972 — cel de al doilea an al cincinalului 1971—1975 —, se înscriu în programul de dezvoltare a industriei chimice pe perioada respectivă și oglindește rolul deosebit pe care această industrie îl are în dezvoltarea economiei naționale, asigurîndu-i în continuare unul din cele mai înalte ritmuri.

Sarcinile de plan ale Ministerului Industriei Chimice pe 1972 sînt rezultatul unei largi acțiuni de valorificare a resurselor interne ale întreprinderilor, a cercetărilor realizate în institutele și laboratoarele departamentale, din învățămîntul superior, de punere în valoare a experienței tehnice și a capacității creatoare a lucrătorilor din industria chimică, de consultare și satisfacere a necesarului marilor beneficiari ai industriei chimice.

În comparație cu realizările din 1971, planul pe 1972 prevede o creștere valorică echivalentă cu producția globală a Ministerului Industriei Chimice pe întregul an 1957. Planul valoric al Ministerului Industriei Chimice în acest an reprezintă circa 11,9% din întreaga producție industrială a țării și o creștere de 8,6% față de realizările din 1971. Acest spor valoric are la bază dezvoltarea capacităților de producție existente, punerea în funcțiune a unor noi capacități, precum și mai buna folosire a capacităților existente.

În acest an sînt prevăzute creșteri importante în sectoarele furnizoare de produse chimice pentru celelalte ramuri industriale și, în special, în sectorul agriculturii, spre care, conform indicațiilor partidului și statului nostru — ale tovarășului secretar general Nicolae Ceaușescu personal —, se îndreaptă preocuparea industriei chimice în momentul de față. Planul pe acest an prevede o creștere a producției de îngrășăminte de 33% față de realizările anului trecut, respectiv un plus de producție de peste 350 000 tone, calculată în substanță activă. Creșteri importante se semnalează de asemenea și la alte produse de bază, ca, de exemplu, la produse sodice unde se vor produce cu 140 000 tone mai mult ca în 1971, materiale plastice și rășini sintetice cu 25 000 tone mai mult, fire și fibre chimice cu peste 4 000 tone, carbid cu 70 000 tone, anvelope auto-tractor-avion cu 223 mii bucăți și altele.

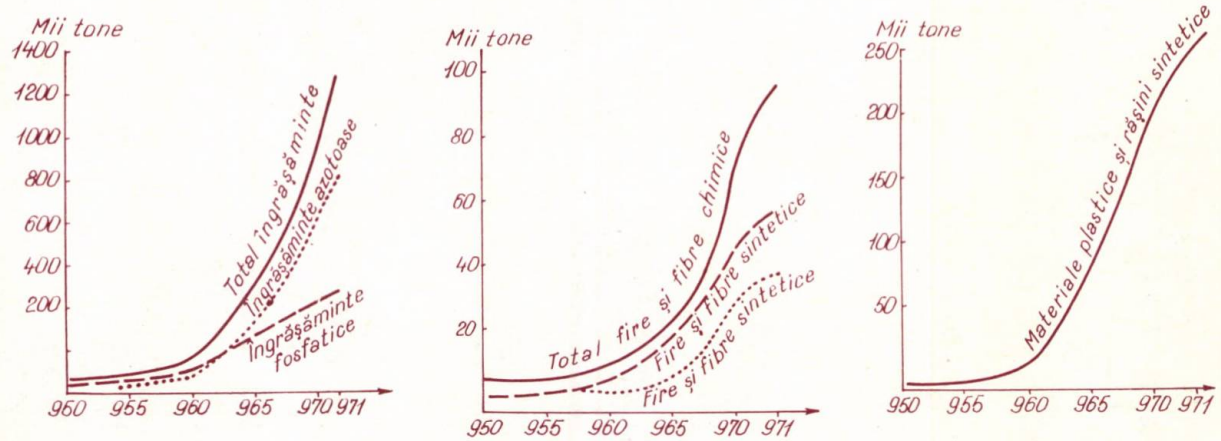


Fig. 2.

Diversificarea producției chimice în concordanță cu cerințele variate ale industriei moderne își găsesc reflectarea în numărul mare de produse ce vor fi asimilate în acest an, printre care se citează noi sortimente de coloranți, lacuri și vopsele, reactivi și săpunuri, noi tipuri de rășini sintetice pentru lacuri și vopsele, produși cloruraţi (solvenți), celofibră supraondulată, săruri de bariu, aditiv detergent dispersant suprabazic, ebonită rezistentă la agenți chimici și temperaturi înalte, sortimente noi de cord viscoză, produse noi farmaceutice condiționate cu acțiune diuretică, spasmolitică, sedativă, un nou plastifiant mixt (butiloctilftalat) ce se va utiliza ca înlocuitor al dibutilftalatului și dioctilftalatului la prelucrarea materialelor plastice, conferindu-le calități superioare și altele.

Stadiul actual de dezvoltare a tehnicii din țara noastră impune necesitatea pregnantă a realizării unor produse fine și de mic tonaj, care conduc la un înalt grad de valorificare a materiilor prime și o mare diversificare în fabricarea produselor chimice.

Anul 1972 reprezintă de asemenea, un salt calitativ și cantitativ în producția de mic tonaj, asigurîndu-se prin aceasta creșterea eficienței activității productive prin sporirea gradului de prelucrare și obținerea unor produse de puritați avansate, al căror aport economic este mult superior față de produsele de sinteză medie sau mare tonaj. De asemenea, se urmărește ca prin diversificarea producției produselor de mic tonaj să se asigure necesarul intern printr-o lărgire a gamei de produse fabricate, ceea ce conduce implicit la reducerea importului, atît pentru sectoarele proprii, cît și pentru alte sectoare ale economiei naționale.

Studiile elaborate în anul 1970 și în 1971 pentru dezvoltarea producției de produse chimice auxiliare și de mic tonaj, a producției de coloranți și pigmenți organici, de medicamente și reactivi, de produse cosmetice și altele, vor putea fi valorificate, unele dintre acestea, chiar în acest an, cînd se prevede o creștere a produselor auxiliare și de mic tonaj cu 44%, a producției de coloranți și pigmenți organici cu 14%, a producției de medicamente și reactivi cu 10,5%.

În afară de aceasta, în anul acesta se prevăd sarcini sporite privind creșterea productivității muncii care este cu 6,6% mai mare decît realizările preliminate pe 1971. Creșterea eficienței activității productive prin sporirea gradului de prelucrare a materiilor prime se va repercuta în indicatorii economico-financiari, astfel: cheltuielile pe 1000 lei producție marfă se vor reduce cu 3,6%, iar beneficiul va crește cu 26,4% față de 8,3% cît reprezintă creșterea producției globale pe întregul minister față de 1971.

Pentru realizarea nivelelor prevăzute pentru anul 1972, preocuparea principală a ministerului o constituie continuarea acțiunilor începute în vederea creării condițiilor de realizare integrală a planului de investiții al Ministerului Industriei Chimice pe acest an, care reprezintă o creștere de 70% față de anul trecut, pentru punerea în funcțiune a celor 100 capacități noi, din care: Combinatul de îngrășăminte azotoase — Slobozia, unitatea de îngrășăminte cu azot nr. 4 — Piatra Neamț, instalația de săruri fosfatice de la Uzina chimică — Valea Călugărească, instalațiile de acid sulfuric de la Uzina chimică Valea Călugărească și Uzina de fibre sintetice — Săvinești, mărirea capacității de producție la instalațiile de fenol-acetonă de la Grupul industrial de petrochimie — Borzești, instalația de gluconat de calciu la Fabrica Terapia — Cluj, unitatea nouă de articole tehnice din cauciuc — Pitești, dezvoltarea capacității de producție la detergenți — Timișoara, precum și instalația de anhidridă ftalică III de la Grupul industrial de petrochimie — Ploiești.

Lucrările de investiții ce se realizează în anul 1972 sînt determinante pentru realizarea planului pe anul 1973, an în care urmează să se obțină cele mai mari creșteri de capacități din acest cincinal. În acest an se vor începe restul capacităților importante cu puneri în funcțiune în acest cincinal, care nu au fost începute pînă în prezent, ca, de exemplu, o instalație de metanol de 200 000 tone/an, instalații de rafinării cu o capacitate de prelucrare de 3 500 000 tone/an țiței, o uzină cu o capacitate de 1 000 000 garnituri anvelope/an, două complexe de îngrășăminte chimice cu instalații de amoniac de 900 t/zi și îngrășăminte complexe N P K, și altele.

Toate acestea se fac în paralel cu pregătirea documentațiilor noilor lucrări din anii următori în care preocuparea pentru valorificarea rezultatelor cercetării românești, folosirea tehnologiilor înaintate și reducerea procentului de construcții-montaj în totalul investițiilor rămîne principala sarcină a institutelor noastre de cercetare și proiectare.

Participarea industriei chimice în proporție din ce în ce mai mare la activitatea de comerț exterior a țării noastre impune în continuare din partea conducerii ministerului o atenție deosebită pentru îmbunătățirea structurii acesteia, adaptarea activității noastre de comerț exterior la cerințele pieței externe.

Ponderea pe care o ocupă exportul în producția capacităților noi ce se pun în funcțiune an de an ridică probleme serioase de eficiență, o optică economică mult îmbunătățită, prospectarea și angajarea unor piețe sigure și de lungă durată.

De asemenea, deoarece exportul ocupă o pondere mare din producția capacităților noi ce vor fi puse în funcțiune chiar în acest an, se impune luarea unor măsuri în vederea realizării integrale a sarcinilor ce revin Ministerului Industriei Chimice pe acest an la activitatea de export.

Îmbunătățirea tuturor aspectelor legate de calitatea produselor este o problemă foarte importantă, ce a fost materializată într-un plan de acțiune ce cuprinde între altele, elaborarea de studii pentru alinierea din punct de vedere al calității a unor produse chimice la nivelul celor asimilate pe piața mondială; îmbunătățirea modului de prezentare a produselor și perfecționarea ambalajelor, introducerea metodelor noi de control și, în special, a controlului statistic.

Valorificarea cercetărilor proprii

Creșterea eficienței cercetării științifice și legarea ei de nevoile practice ale producției sînt de mare însemnătate pentru continua diversificare a industriei chimice. Transpunerea industrială a rezultatelor obținute în cercetare, precum și

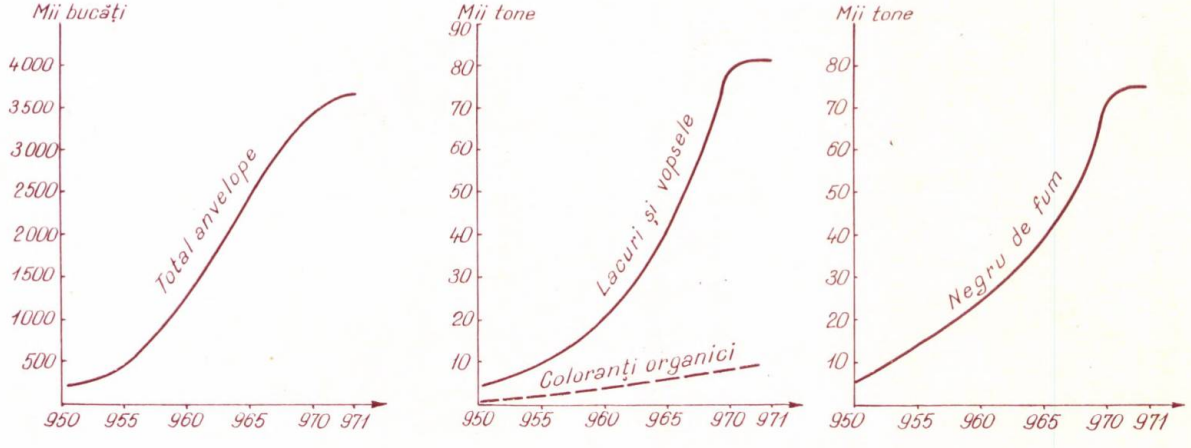


Fig. 3.

canalizarea eforturilor cercetărilor pentru fabricarea în țară a unor produse care se mai importă azi, constituie factorul hotărîtor ca producția să atingă nivelul prevăzut, iar industria chimică să aducă aportul așteptat la economia națională.

Pentru aceasta, valorificarea cercetărilor proprii în contextul noilor directive date de conducerea de partid și de stat, constituie o preocupare permanentă a tuturor factorilor de răspundere din cadrul ministerului.

Prin proiectul planului de valorificări și cercetări pe anul 1972 — recent elaborat —, ce a fost întocmit pe baza propunerilor făcute de unitățile de cercetare, de grupuri și centrale industriale și de alte departamente, se urmărește asigurarea cu tehnologii a industriei chimice și eliminarea importului de produse de mic tonaj.

Planul de cercetare cuprinde un număr de 486 teme dintre care urmează să se valorifice în 1972 un număr de 90 teme, dintre care 70 pe instalații existente și 20 pe instalații noi. Dintre instalațiile noi, urmează a fi puse în funcțiune în cursul trimestrului I din acest an, instalația de metacril E.P.S. (tip Emulsin E. 510), iar în trimestrul II — instalația de schimbători de ioni tip Vionit CC_1.

Prin aplicarea industrială a cercetărilor ce se vor încheia pînă la finele anului 1972, se va realiza la atingerea capacității proiectate o producție de circa 790 milioane lei pe an și un aport valutar de aproximativ 185 milioane lei valută pe an.

Dinamica de creștere a producției din noile cercetări proprii arată că valoarea producției realizate pe baza valorificării industriale a cercetărilor proprii crește de la 500 milioane lei în 1970 și circa 700 milioane în 1971, la aproximativ 1,2 miliarde lei în 1972.

Dintre investițiile ce se vor realiza în anul 1972 pe baza tehnologiilor elaborate în țară menționăm, de exemplu, copolimeri ai clorurii de vinil cu clorură de viniliden (latex pentru acoperirea hîrtiei), carbonat de potasiu, fibre de polipropilenă, criolită, acid izonicotinic, alfa și gama picolina etc.

Dintre valorificările ce se vor realiza pe instalațiile existente, amintim: două noi tipuri de rășini epoxi pentru industria electrotehnică și lacuri, 16 noi tipuri de medicamente, 16 noi tipuri de lacuri, vopsele și cerneluri, 10 noi tipuri de coloranți pentru produse textile, precum și o serie de îmbunătățiri ale tehnologiilor practicate în domeniul prelucrării țițeiului, aditivi, uleiuri, unsori.

O preocupare a ministerului în vederea creșterii eficienței cercetărilor este aceea a scurtării duratei de trecere de la faza de laborator a cercetărilor la aplicarea lor în producția industrială. Acest fapt are o deosebită însemnătate, dacă ținem seama că ritmul noilor descoperiri din domeniul chimiei, ca și în celelalte ramuri ale științei, face ca unele procedee tehnologice să fie eliminate din practica de producție după un timp scurt de la aplicarea lor. Un aport deosebit în această problemă trebuie adus de institutele de cercetări prin intensificarea asistenței tehnice pe care acestea trebuie s-o dea pentru punerea în funcțiune a instalațiilor noi, realizate pe baza cercetărilor executate de ele, de institutele de proiectare care trebuie să elaboreze documentații de investiții în timpul cel mai scurt, de centralele, grupurile industriale și uzinele chimice, care trebuie să asigure trecerea rapidă de la cercetarea tehnologică la instalațiile industriale.

Acestea constituie numai cîteva din obiectivele mai importante ce stau în fața industriei chimice în acest an. Sarcinile sporite ce revin Ministerului Industriei Chimice în anul 1972 și în următorii ani ai cincinalului, impun o concentrare și mai mare a eforturilor atît la nivelul ministerului, centralelor, grupurilor industriale, institutelor de cercetări și proiectări, cît și în cadrul fiecărei uzine în parte, în vederea îndeplinirii în mod exemplar a sarcinilor de mare răspundere ce ne stau în față în această perioadă.

De altfel, baza tehnico-materială a industriei noastre chimice, experiența dobîndită de cei peste 170 mii lucrători din unitățile Ministerului Industriei Chimice în două decenii de continuă dezvoltare, ne îndreptățesc să credem că sarcinile complexe ce stau în față atît în 1972, cît și în următorii ani vor fi îndeplinite cu succes. Lucrătorii din industria chimică nu vor precupeți nici un efort pentru ca industria chimică să contribuie din plin, în continuare, la dezvoltarea economiei noastre naționale.

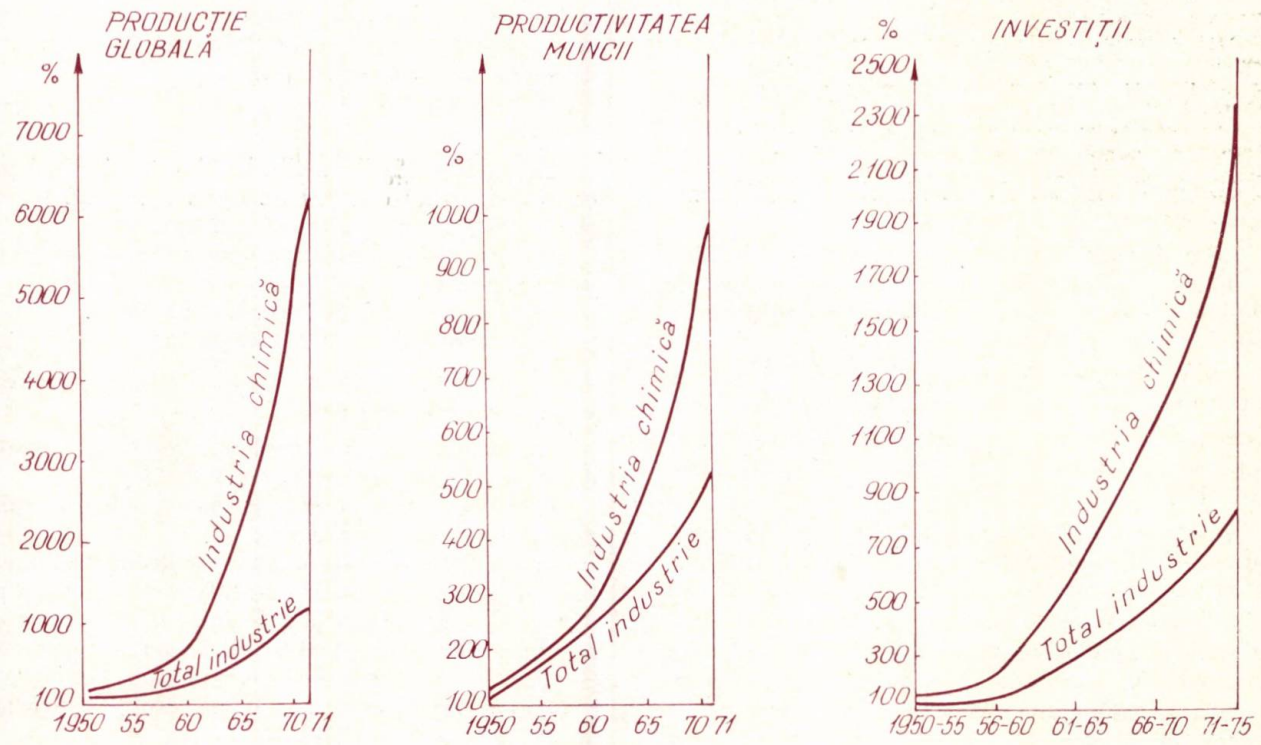


Fig. 4

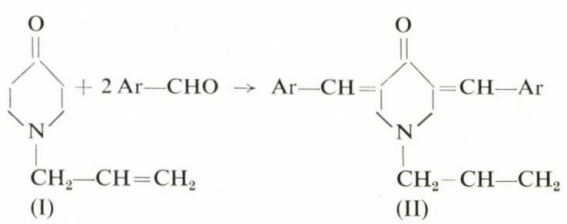
N. Bărbulescu, C. Bornaz şi C. Greff

CONDENSAREA 1-ALIL-4-PIPERIDONEI CU UNELE ALDEHIDE AROMATICE ŞI HETEROCICLICE

γ-Piperidonele substituite la azot (I) sînt compuşi organici importanţi, ele conţinînd o grupare carbonil ce activează grupele metilenice din poziţiile 3 şi 5; caracterul de amină terţiară face ca derivaţii acestor compuşi să prezinte solubilitate în soluţii apoase acide. De asemenea, azotul aminic oferă posibilitatea obţinerii unor săruri de amoniu cuaternar cu acţiune fiziologică, precum şi a unor complecşi metalici folosiţi în chimia analitică.

Reacţia de condensare a γ-piperidonelor (I) cu aldehide aromatice substituite a fost studiată de diferiţi autori [1—12]. Unii dintre produşii obţinuţi, 1-alchil-3,5-bis-benziliden-4-piperidonele (II), prezintă proprietăţi fiziologice [4] sau sînt folosiţi drept indicatori de *p*H pentru mediul acid [13].

În această lucrare se descrie condensarea 1-alil-4-piperidonei cu o serie de aldehide aromatice substituite, după schema generală:



Compuşii (II) au fost obţinuţi cu randamente variind între 67 şi 93% (tabela 1).

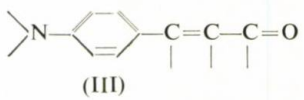
1-Alil-4-piperidona (I) a fost obţinută prin β-adiţia alilaminei la acrilat de etil, urmată de condensarea Dieckman — Mc. Elvain a N,N'-bis (β-carbetoxi-etil)-alilaminei [5, 10, 14—19].

1-Alil-3,5-bis-ariliden-4-piperidonele obţinute au fost studiate cu ajutorul spectrelor I.R. şi R.M.N.

În tabela 2 sînt redate benzile de absorbţie pentru grupările carbonil şi pentru legătura dublă a compuşilor (II-*a, f, h, i*);

De asemenea, în aceeaşi tabelă sînt arătate deplasările chimice, multiplicitatea şi constantele de cuplaj ale semnalelor protonilor aceloraşi produşi.

Se constată că banda de absorbţie a grupării carbonil a compuşilor (II-*a-e*; *g-i*) este situată în domeniul 1672—1683 cm^{-1}, în timp ce la compusul (II-*f*) este situată la o valoare mai scăzută (1660 cm^{-1}); o asemenea scădere a frecvenţei caracteristice vibraţiei carbonil ($\nu_{c=0}$) este atribuită [6,8] unei influenţe a grupării aminice terţiare, la deplasarea frecvenţei corespunzătoare grupării carbonil din sistemul *p*-aminofenilencetonic (III):



(III)

În spectrul I.R. al derivatului (II-*j*) se constată, de asemenea, o scădere pronunţată a vibraţiei de valenţă $\nu_{c=0}$, ea situîndu-se la valoarea de 1 664 cm^{-1}, întrucît gruparea carbonil se găseşte în mijlocul unui sistem de 4 legături duble, conjugate, două cîte două. În acest compus, banda de absorbţie a legăturii C=C este scindată în vibraţia de absorbţie asimetrică $\nu_{c=c}$ de la 1595 cm^{-1} şi cea simetrică de la 1618 cm^{-1}.

Din spectrele de rezonanţă magnetică nucleară ale compuşilor (II-*f*) şi (II-*h*), se constată că protonii nucleelor aromatice *p*-disubstituite, formînd un sistem A_2B_2, apar sub forma unui cuartet.

Oxigenul eteric al grupării metoxi din compusul II h, datorită caracterului său electronegativ, dă naştere unei deplasări a semnalului protonilor grupării metoxi la cîmpuri mai mici (3,85 p.p.m.).

La compusul (II-*i*) se observă o deplasare foarte puternică a semnalului grupării metilen din ciclul eteric (δ = 6,02 p.p.m.) cauza fiind o foarte puternică dezecranare a acestor protoni.

Hidrogenii radicalului alil apar la următoarele valori:

H_d ale grupării metilenice legate de N apar ca dublet, avînd o deplasare chimică de 3,20 p.p.m. şi o constantă de cuplare J = 6 cps.

H_a şi H_b apar sub forma unui multiplet între 4,95 şi 5,35 p.p.m.

H_c apare tot ca multiplet la 5,83 p.p.m.

Constantele de cuplare sînt următoarele:

$J_{c,d}$ = 6 cps, $J_{b,c}$ = 9,5 cps, iar $J_{a,c}$ = 17,5 c.p.s, ceea ce indică o poziţie *trans*.

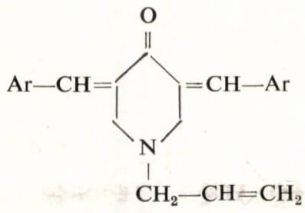
Hidrogenii grupării metilen din nucleul piperidonic au o deplasare chimică (δ) de 3,8 p.p.m.

Hidrogenii etilenici apar ca singlet, avînd o deplasare chimică δ = 7,75 p.p.m.

În figura 1 este redat spectrul de rezonanţă magnetică nucleară al 1-alil-3,5-*bis*-furfuriliden-4-piperidonei. Hidrogenii nucleului furanic (H_g, H_h) apar ca multiplet (într-un sistem *AB*), avînd o deplasare chimică δ = 6,55 p.p.m. şi o constantă de cuplare iJ = 3 cps, iar H_f apare la δ = 7,55 p.p.m. sub forma unui singlet uşor lăţit ($J_{f,g}$ = 1,5 cps).

Hidrogenii etilenici (H_i) apar ca singlet la δ = = 7,37 p.p.m.

Tabela 1



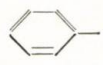
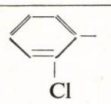
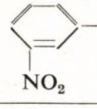
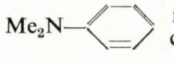
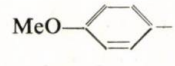
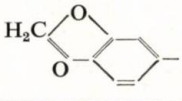
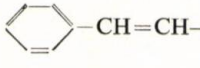
Nr. crt.	Ar	Culoare	Rand, %	Solvent recristalizat	p.t. °C	N%		Halocromie cu H_2SO_4
						calculat	găsit	
II-*a*		gălbui	67,2	MeOH	73	4,44	4,41	roşu-orange
II-*b*		galben pai	91,5	EtOH	113	3,66	3,59	roşu-orange
II-*c*		gălbui	84,3	EtOH	132	3,64	3,62	roşu-carmin
II-*d*		gălbui	92	EtOH + benzen	168	10,37	10,46	galben-portocaliu
II-*e*		gălbui	86	EtOH + benzen	161—162	10,37	10,43	portocaliu
II-*f*		roşu-cărămiziu	80	EtOH + benzen	199—200	14,74	14,79	galben-verzui
II-*g*		galben-orange	78	n-heptan	92	4,74	4,70	violet
II-*h*		gălbui	93	EtOH	139—140	3,73	3,69	albastru-violet
II-*i*		gălbu	85	EtOH + benzen	159	3,47	3,42	albastru
II-*j*		galben-orange	67,2	EtOH	144—145	3,81	3,74	albastru

Figura 2 redă spectrul de rezonanţă magnetică nucleară al 1-alil-3,5-*bis*-cinamiliden-4-piperidonei (II-*J*).

Se observă că protonii H_g şi H_h ai radicalului cinamiliden apar sub forma unui cuartet în sistem *AB*, avînd o deplasare chimică $\delta = 7{,}12$ p.p.m., cu un cuplaj de 8,5 cps, ceea ce indică o configuraţie *cis*. Protonul H_f este mascat de protonii aromatici, prezenţi în figură sub forma unui multiplet la o valoare cuprinsă între 7,2 şi 7,5 p.p.m.

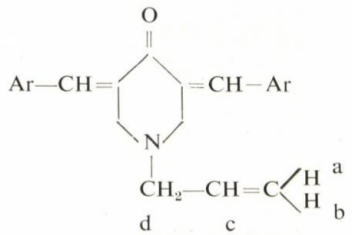
PARTEA EXPERIMENTALĂ

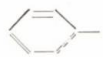
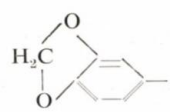
1. Condensarea alilaminei cu acrilat de etil

Într-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent, agitator mecanic şi pîlnie de picurare, se introduc 1 mol alil-amină şi 150 ml etanol absolut.

Se adaugă, prin picurare, agitînd continuu şi răcind cu gheaţă, 2,5 moli acrilat de etil, proaspăt distilat. Amestecul este lăsat 3—4 zile la temperatura camerei.

Tabela 2



Nr. crt.	Ar	νc = 0	νc = c	Semnale R.M.N. (p.p.m.), multiplicitate și J (cp.s.)
II-*a*		1677	1623	S 7,80; S 7,40; m 5,83 J = 6 S 3,80; m 5,20 J = 17 J = 10 d 3,20 J = 6
II-*f*	Me_2N—	1660	1596	S 7,72; S 3,8; d 7,35 J = 9 S 3,2 d 6,69 J = 9
II-*h*	CH_3O—	1679	1610	S 7,75; S 3,85 d 7,35 J = 9 S 3,80 d 6,90 J = 9
II-*i*		1672	1607	S 7,68; S 6,88 S 6,02; S 3,80

În urma distilării se obțin 239 g (93% randament) N,N-bis (β-carbetoxietil)-alilamină, cu p.f. = 145°/17 mm Hg.

2. Ciclizarea Dieckmann-McElvain a N,N-bis (β-carbetoxietil)-alilaminei

Într-un balon de 2 l, cu 4 gîturi, prevăzut cu agitator Hershberg, refrigerent ascendent și două pîlnii de picurare, se introduc 23 g sodiu metalic (în bucăți mici) și 250 ml toluen. Amestecul se transformă într-o suspensie de culoare gri (sodiu „molecular"). După adăugarea unei alte cantități de 250 ml toluen anhidru, se introduce balonul într-o baie de ulei încălzită la 100—105°C. Într-una din pîlniile de picurare se introduc un mol N,N-*bis* (β-carbetoxietil)-alilamină și 2 ml etanol absolut; în cealaltă pîlnie se introduc 1000 ml toluen anhidru.

N,N-*bis* (β-carbetoxietil)-alilamina se introduce în balon cu o asemenea viteză, încît amestecul să refluxeze ușor timp de 2—3 ore.

În scopul menținerii stării fluide a amestecului de reacție, se introduc, din timp în timp, mici porțiuni de toluen anhidru din cealaltă pîlnie.

După ce întreaga cantitate de diester a fost adăugată, se încălzește amestecul la reflux timp de 6 ore, mărind temperatura băii de ulei la 110—120°C. După răcire, masa de reacție se toarnă într-un amestec format din 300 ml acid clorhidric concentrat și 200 ml apă. Cu ajutorul unei pîlnii de separare se izolează soluția acidă, iar stratul toluenic se extrage cu încă un amestec compus din 100 ml acid clorhidric concentrat și 100 ml apă.

Extractul acid (clorhidrat de 1-alil-3-carbetoxi-4-piperidonă), la care se mai adaugă 100 ml acid clorhidric concentrat, se introduce într-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent și agitator mecanic. Se încălzește pe baie de apă pînă ce o probă din amestec nu mai dă reacție de culoare cu o soluție de $FeCl_3$ (6—12 ore).

Apoi conținutul se evaporă la sec, la presiune scăzută. Solidul rămas în vas se dizolvă într-o cantitate minimă de apă, după care se neutralizează cu carbonat de potasiu solid, pînă la *p*H = 9.

Se extrage de mai multe ori cu mici porțiuni de cloroform, iar extractul se usucă pe sulfat de sodiu anhidru.

Se îndepărtează cloroformul, iar reziduul se distilă la presiune scăzută, obținîndu-se 73 g (52% randament) 1-alil-4-piperidonă cu p.f. = 75°C/4 mm Hg și n_D^{25} = 1,4758.

3. Condensarea 1-alil-4-piperidonei cu aldehide aromatice

Condensarea 1-alil-4-piperidonei cu aldehide aromatice s-a efectuat în mediu de etoxid de sodiu, obținîndu-se compușii specificați în tabela 1.

Într-un vas Erlenmeyer, se cîntărește 1 mol 1-alil-4-piperidonă și 2,5 moli aldehidă aromatică. Se

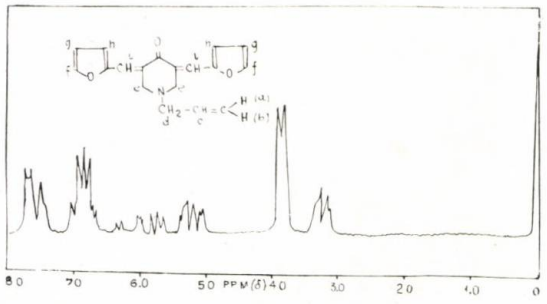


Fig. 1.

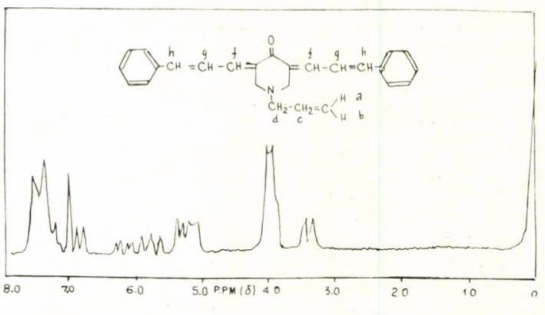


Fig. 2.

adaugă 5 ml soluție etanolică 1N de etoxid de sodiu și se lasă la întuneric 24 de ore. Precipită 1-alil-3,5-*bis*-ariliden-4-piperidona, care se filtrează și se purifică.

Dacă aldehida este solidă, aceasta se dizolvă într-o cantitate minimă de etanol absolut și numai după aceea se adaugă piperidona și soluția de etoxid de sodiu.

Bibliografie

1. Knettel, G. M. și Mc Elvin, S. M. În: J. Amer. Chem. Soc., **53**, 1931, p. 2 692.
2. Ruzika, L. și Fornasir, V. În: Helv. Chim. Acta, **3**, 1920, p. 1 806.
3. Howton, D. R. În: J. Org. Chem., **10**, 1945, p. 279.
4. Buu-Hoi, Roussel, N. P., și Jacquignon, P. În: Bull. Soc. Chem. France, 1964, p. 3 096.
5. Mc. Elvain, S. M. și Mc Mahon, R. E. În: J. Am. Chem. Soc. **71**, 1949, p. 901.
6. Bărbulescu, N. și Greff, C. În: Rev. Chim. **17**, 1966, p. 202.
7. Harries, C. și Thoer, H. În: Liebigs Ann. Chem., **417**, 1918, p. 188.
8. Leonard, N. J. și Locke, D. M. În: J. Am. Chem. Soc. **77**, 1955, p. 1 852.
9. Pavly, H. și Richter, O. K. În: Ber. dtsch. Chem. Ges. **41**, 1908, p. 464.
10. Mc. Elvain, S. M. și Rorig, K. În: J. Am. Chem. Soc., **70**, 1908, p. 1 820.
11. Mc. Elvain, S. M. și Parker, P. H. În: J. Am. Chem. Soc., **77**, 1955, p. 492.
12. Bărbulescu, N. și Greff, C. În: Rev. Chim. **21**, 1970, p. 75.
13. Greff, C. și Moldoveanu, S. În: Rev. Roumaine Chim. **14**, 1969, p. 389.
14. Augustine, R. L., Zelawski, Z. S. și Malarek, D. H. În: J. Org. Chem. **32**, 1967, p. 2 257.
15. Coker, G. G. În: Patent britanic, 919124, febr. 1963; Chem. Abstr. **59**, 1963, p. 2 829.
16. Mc. Elvain, S. M. și Stork, G. În: J. Am. Chem. Soc., **68**, 1946, p. 1 049.
17. Rajsner, M., Alderova, E. și Protiva, M. În: Coll. Czech. Chem. Commun., **28**, 1963, p. 1 031.
18. Bărbulescu, N., Bornaz C. și Greff, C. În: Rev. Chim. **201**, 1969, p. 373.
19. Sen., A. B. și Shanker, K. În: J. Prakt. Chem. **29**, 1965, p. 312.

✧ ✧ ✧ CRONICĂ ✧ ✧ ✧

AL II-LEA SIMPOZION DE CATALIZĂ: "ELABORAREA ȘI FABRICAREA CATALIZATORILOR INDUSTRIALI" SINAIA 1971

Între 4 și 6 noiembrie 1971 s-au desfășurat, la Sinaia, lucrările celui de-al II-lea Simpozion de cataliză, cu tema „Elaborarea și fabricarea catalizatorilor industriali."

Simpozionul a fost organizat de Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor, în colaborare cu Ministerul Industriei Chimice și cu Ministerul Învățămîntului.

În cadrul celor 8 ședințe de lucru s-au prezentat trei conferințe și 42 de comunicări științifice.

La Simpozion au participat 132 de specialiști din Direcția tehnică a Ministerului Industriei Chimice, din învățămîntul superior, din institutele de cercetare ale Ministerului Industriei Chimice, Comitetului de Stat pentru Energie Nucleară, specialiști de la Grupul Industrial Petrochimic—Ploiești, Grupul Industrial Petrochimic—Borzești, Combinatul chimic — Craiova, Combinatul chimic—Pitești, cît și cadre de proiectare de la IPROCHIM. S-a remarcat prezența fizicienilor, al căror aport în cercetarea catalizatorilor este deosebit de util.

În conferința „Elemente de prognoză în cataliză și catalizatori" s-a prezentat metodologia de elaborare a prognozei privind cataliza și catalizatorii, posibilitățile de prevedere a dezvoltării unor direcții de fabricare a catalizatorilor, evoluția consumului de catalizatori pentru ramurile importante ale industriei chimice în perioada 1970—2000. S-au subliniat și direcțiile principale de cercetare în acest domeniu, cît și utilitatea unor asemenea prognoze, pentru orientarea cercetărilor în cataliză, pentru o perspectivă mai îndepărtată. Se menționează faptul că la acest simpozion s-a prezentat și s-a discutat pentru prima dată, pe plan mondial, o prognoză a catalizatorilor și a proceselor catalitice.

Conferința „Unele probleme privind elaborarea și fabricarea catalizatorilor industriali" a relevat faptul că testările de catalizatori în laborator sau chiar în pilot sînt insuficiente pentru a preciza performanțele lor în instalațiile industriale. Exemplificînd cazul suportului de alumină activă, conferențiarul a pus în evidență o serie de fenomene ce pot contribui la nereproductibilitatea șarjelor de catalizator, din cauza unui control insuficient al parametrilor fiecărei faze și a tehnologiei utilizate. De aici rezultă că problema fabricării catalizatorilor de mare performanță este foarte complexă și responsabilitatea rezolvării ei cu succes revine, deopotrivă, cercetătorului, proiectantului și specialiștilor din producție (fabricantul).

În conferința „Modelarea proceselor de cataliză" s-a prezentat o analiză critică a metodelor matematice de modelare a proceselor catalitice, pe baza datelor cinetice și macrocinetice, în raport cu dimensionarea reactorului și cu specificul procesului.

Tematica lucrărilor comunicate a fost variată, prezentîndu-se atît rezultate unor studii de structură și textură a catalizatorilor eterogeni, cît și probleme legate de prepararea catalizatorilor și exploatarea lor în reactoare de laborator, pilot sau industriale.

S-a remarcat interesul crescut acordat cercetărilor referitoare la suportul de alumină, celor ce se ocupă de studiul proprietăților fizice și structurale ale catalizatorilor, determinate de condițiile de preparare, cît și preocuparea pentru cercetarea catalizatorilor de Cr_2O_3/Al_2O_3 și Pt/Al_2O_3.

În schimb, s-a semnalat numărul redus de lucrări referitoare la optimizarea etapelor din tehnologia de fabricare a catalizatorilor.

Alte lucrări importante pentru practica utilizării catalizatorilor s-au referit la proprietățile mecanice și la condițiile de fasonare a catalizatorilor, la formarea stărilor active pe suprafață, în condițiile reacției, în raport cu compoziția chimică și cu condițiile de preparare a catalizatorilor.

Tematica Simpozionului a cuprins și preocupări pentru elaborarea unor noi tehnologii și procedee de preparare a catalizatorilor, ca: procedeul mecanotopochimic și cel al catalizatorilor pentru oxidehidrogenarea *n*-butenelor în butadienă.

Merită semnalat și faptul că în rezolvarea unor lucrări referitoare la structura fină a catalizatorilor și la interdependența dintre reactant — catalizator, cercetătorii au utilizat și dezvoltat metode fizice moderne de investigație: studiul complecșilor adsorbiți pe suprafață prin I. R. și R. E. S., efectul Mössbauer, adsorbția K, dinamica moleculelor apreciată prin spectre de neutroni etc.

Ca o caracteristică pozitivă a simpozionului trebuie menționate discuțiile ample, prelungite, care au dovedit interesul stîrnit de comunicările prezentate, cît și necesitatea unor asemenea schimburi de păreri și idei între cei ce lucrează în domeniul catalizei și catalizatorilor.

Ultima ședință a Simpozionului a fost dedicată unor discuții pe tema: „Fabricarea catalizatorilor. Relații între: cercetare pilot — instalație industrială.

În cadrul discuțiilor s-a subliniat o serie de aspecte ale activității de cercetare — proiectare în cataliză.

Astfel, se impune ca cercetarea tehnologiilor de fabricare a catalizatorilor să fie precedată de o analiză asupra perspectivelor pe care le are catalizatorul de a fi utilizat în producție, în raport cu competitivitatea pe plan mondial.

S-a subliniat, din nou, necesitatea unei legături mai strînse și permanente între cercetare — proiectare.

O altă problemă ridicată este cea a dotării laboratoarelor de cercetare la nivelul actual pe plan mondial. Totodată, este necesară și îmbunătățirea sistemului de realizare a documentării științifice.

Proiectanții au scos în evidență necesitatea elaborării unor studii de modelare matematică a proceselor catalitice în reactor, în scopul scurtării timpului

necesar elaborării procedeelor catalitice proprii.
În urma discuțiilor purtate pe baza materialelor prezentate la cel de-al II-lea Simpozion de cataliză, au rezultat o serie de recomandări, dintre care se menționează:
— organizarea unui colectiv care să întocmească un nomenclator al catalizatorilor industriali, care să cuprindă principalele utilizări și caracterizări ale catalizatorilor respectivi;
— elaborarea unui material referitor la tipizarea și uniformizarea metodelor de caracterizare și de testare a activității catalizatorilor care se fabrică în R. S. R sau se importă;
— întărirea relațiilor dintre sectoarele cercetare — proiectare — uzină, prin organizarea de colective complexe de specialiști, sub directa coordonare a Direcției tehnice din M. I. Ch.
— se recomandă ca în perioada 1972—1974 să se sprijine, îndeosebi, cercetările referitoare la acei catalizatori (specificați) ce prezintă perspective de utilizare în industrie.
În încheierea lucrărilor s-a subliniat necesitatea unor asemenea întîlniri, precum și rolul pozitiv în dezvoltarea schimburilor de idei între cei ce lucrează în domeniul catalizei și catalizatorilor.

CONGRES INTERNAȚIONAL DE CATALIZĂ

În august (21—25) 1972 se va ține la Miami Beach, Florida, S.U.A., al V-lea Congres internațional de cataliză sub auspiciile Societății nordamericane de cataliză.
Tema congresului este „Știința catalizei''.
Deși în cadrul congresului se vor prezenta un număr de conferințe plenare, majoritatea programului este rezervat comunicărilor.
Se prevăd lucrări referitoare la contribuții la înțelegerea catalizei eterogene, precum și la cataliza omogenă; prezintă interes special acele lucrări care propun corelații între cataliza eterogenă și cataliza omogenă.
Informații: V. International Congres on Catalysis — Vladimir Haensel, Chairman of Organizing.

CONGRES IUPAC

Al XXIV-lea Congres internațional de chimie pură și aplicată (IUPAC) va avea loc în septembrie (3—8) 1973, la Hamburg (R. F. a Germaniei). Grija pentru organizarea acestui congres îi revine Asociației chimiștilor germani (Gesellschaft Deutscher Chemiker).
Programul științific al congresului prevede următoarele secții:

Secția 1 *:* **Polimeri înalți**

— cinetici și controlul reacțiilor;
— structură și proprietăți;
— procese de separare și termodinamică;
— compuși noi;
— polimeri înalți de natură anorganică.

Secția 2 *:* **Chimia unor produse naturale**

— chimia acizilor nucleici și nucleotidelor;
— antibiotice;
— chimia lipidelor și prostaglantinei

Secția 3 *:* **Chimia stării solide**

— procese elementare de transport de materie, inclusiv solide anorganice;
— principiile chimiei preparative a stării solide;
— principiile chimiei anorganice structurale.

Secția 4 *:* **Compuși de nemetale**

— compuși de bor și de siliciu;
— compuși de azot și de fosfor;
— compuși de sulf;
— compuși de halogeni.

Secția 5 *:* **Electrochimia aplicată**

— inginerie electrochimică;
— conversie de energie electrochimică;
— electrochimie organică și anorganică;
— tratarea pe cale electrochimică a suprafețelor.

Secția 6 *:* **Radiochimie**

— tehnologia chimică a combustibililor nucleari;
— elemente transuraniene;
— tendințe moderne în prepararea radionuclizilor și a compușilor cu trasori;
— aplicații nucleare la probleme de tehnologie și ale mediului înconjurător.

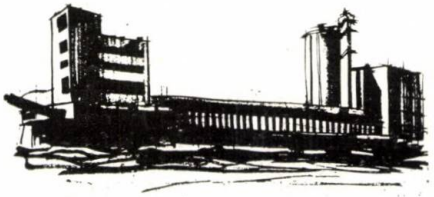
Secția 7 *:* **Simpozion cu privire la informația și comunicarea în chimie**

În afara programului general al congresului vor mai avea loc următoarele simpozioane:
1. Metode moderne pentru tratarea apelor reziduale, în teorie și practică (organizat de Secția „Apa, apa de canalizare și ape industriale'' din Secția Chimie aplicată din IUPAC.
2. Tehnici la temperaturi înalte, organizat de Comisia de temperaturi înalte din IUPAC.
3. Simpozion de chimie medicinală, organizat de Secția de chimie medicinală din Secția de Chimie organică din IUPAC.

Pentru informații: General Secretariat of the XXIV-th IUPAC — Congress, Dr. W. Fritsche — c/o Gesellschaft Deutscher Chemiker, D-6000 Frankfurt/M 8 — Postfach 119975 **(W. Germany).**

CONFERINȚĂ DE CHIMIE FIZICĂ ORGANICĂ

Prima conferință de chimie fizică organică va avea loc la Crans sur Sierre, în septembrie (4—8) 1972, sub egida Uniunii internaționale de chimie pură și aplicată (IUPAC) și a Societății de chimie din Elveția.
Conferința va avea ca obiectiv principal următoarele teme:
— Metode noi pentru lămurirea structurii compușilor intermediari nestabili, incluzînd biradicali (J. D. Baldeschwieler, H. Fischer și J. A. Pople);
— Interacțiuni dizolvant/solut (E. M. Armett, A. E. Lutski și C. D. Ritchie);
— Mecanisme de reacție ale unor compuși organometalici (E. C. Ashly, J. Halpern și G. Wilke).
Pentru informații: Prof. Dr. Zollinger, Department of Industrial and Engineering Chemistry, Services Federal Institute of Technology (ETH), 6, Universitätsstrasse, CH — 8008 Zürich, Switzerland.



Nora Rădulescu, Viorica Pelloni-Tamaş şi I. P. Ambruş

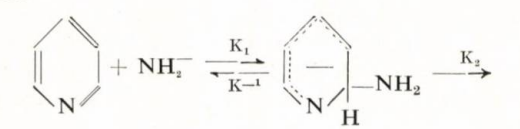
ASPECTE ALE REACŢIEI DE AMINARE A DERIVAŢILOR DE PIRIDINĂ

α-Aminoderivaţii piridinici, consideraţi pînă nu de mult reactivi organici de laborator, au devenit astăzi intermediari preţioşi în sinteza unor medicamente, coloranţi şi insecticide [1].

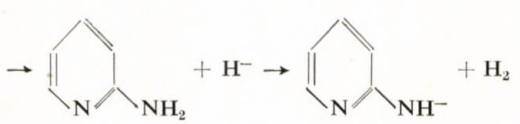
Dintre numeroasele procedee descrise în literatură pentru sinteza acestor derivaţi: încălzirea bazelor piridice cu amiduri alcaline [2] sau cu amoniac sub presiune, în prezenţa unor metale alcaline [3], tratarea bazelor piridice cu NH_2Cl [4], tratarea acizilor sulfonici ai piridinelor cu amoniac în prezenţă de catalizatori [5], reducerea N oxizilor corespunzători [6] etc., singura metodă care utilizează materii prime accesibile, avînd şi posibilităţi de industrializare, este aminarea directă a bazelor piridice cu amidură de sodiu [1, 2].

Studiul aminării bazelor piridice cu amidură de sodiu întreprins de autori, în scopul punerii la punct a unui procedeu de sinteză al α-aminoderivaţilor piridinici a prilejuit evidenţierea unor aspecte noi ale reacţiei legate de formarea unor produşi secundari, influenţa solventului, a temperaturii, a prezenţei acceptorilor de ioni de hidrură, în reacţia de aminare.

Reacţia de aminare realizată prin încălzirea bazelor piridice cu amiduri alcaline — aminarea Cicibabin [7] — este considerată ca o substituţie nucleofilă (de tipul adiţie eliminare) în seria heterociclilor aromatici cu azot [8—11], amidurile alcaline fiind dintre cei mai puternici reactanţi nucleofili .Mecanismul intim al acestei reacţii constituie însă, obiectul unor discuţii contradictorii. Abramovitch şi colaboratorii [12, 14] consideră ca cel mai probabil mecanism o adiţie rapidă şi reversibilă a amidurii la nucleul piridinic, avînd ca rezultat formarea unui complex σ încărcat negativ, care se descompune eliminînd un ion de hidrură într-o reacţie lentă determinantă de viteză:

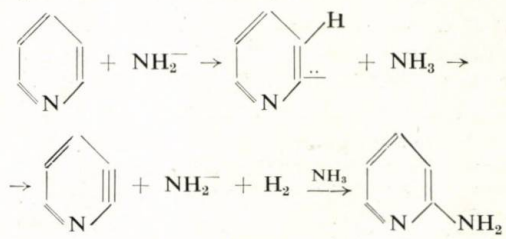


complex σ



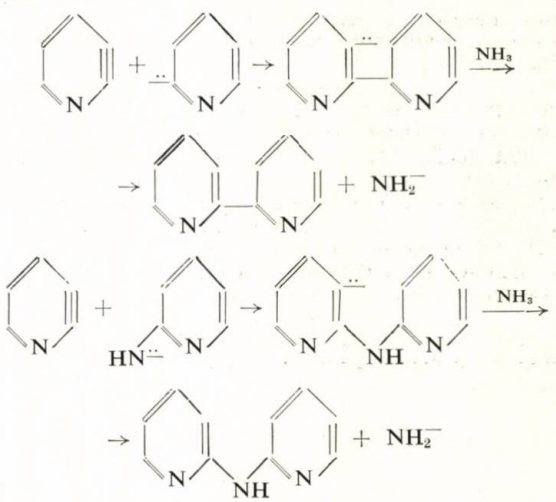
Mecanismul propus se bazează pe observarea poziţiei de aminare în derivaţii substituiţi ai piridinei [15—17] şi a efectelor izotopice apărute în reacţia de aminare a derivaţilor „D" substituiţi [14].

Levitt [18] consideră mai probabil decît acesta un mecanism în care prima etapă o constituie extragerea unui proton din derivatul piridinic, formarea unui piridil anion care prin cedarea unui ion de hidrură se transformă într-un intermediar de tip arinic („pyrydine"). Acest intermediar trece apoi în derivatul aminat prin adiţia unei molecule de amoniac, apărute în cursul reacţiei.



Acest mecanism este susţinut şi de calculele de orbital molecular efectuate de Jones şi Beveridge [19].

Levitt şi colaboratorii [18] consideră că o dovadă în sprijinul mecanismului este degajarea de amoniac, observată în reacţie, şi apariţia unor produşi secundari ca 2,2′-şi 4,4′-dipiridil şi 2,2′-dipiridilamină prin reacţii de adiţie la tripla legătură a intermediarului arinic:



Totuşi, formarea produşilor menţionaţi în această reacţie nu constituie o dovadă în sprijinul mecanismului propus, deoarece ei pot apărea şi prin reacţii cu mecanisme mult diferite de cel al reacţiei principale (de exemplu, prin radicali liberi).

Din lipsă de date experimentale nu se poate concluzia asupra mecanismului real. Cinetica reacţiei nu a putut fi studiată, între altele, din cauza insolubilităţii amidurii de sodiu în mediul de reacţie.

Produşi secundari apăruţi în reacţia de aminare

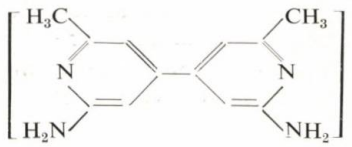
Randamentele reacţiei de aminare Cicibabin a bazelor piridice sînt de mărime medie. Ele variază între 53 şi 59% pentru α-picolină [20], 61—73% pentru γ picolină [21—22] şi 70—80% pentru piridină [2].

Este interesantă observația că în condițiile uzuale de aminare a poziției 2 (α) a bazelor piridice nu se aminează și poziția 4 (γ) a acestora. De aceea, γ-aminoderivații piridinici nu sînt produși secundari în reacțiile de obținere a α-aminoderivaților. Cauza limitărilor de randament este formarea unor produși secundari ca 2,6-diaminopiridine, 2,2-dipiridilamine, 2,2'- și 4,4'-dipiridili și derivați aminați ai acestora[23—25].

Pentru picoline nu există date de literatură asupra produșilor secundari apăruți în reacțiile de aminare; prin analogie cu piridinele se poate presupune că se formează produși omologi.

În reacțiile de aminare a α-picolinei conduse în condițiile date în literatură [20], prin rectificarea reziduurilor obținute după îndepărtarea 2-amino-6-metilpiridinei, autorii au reușit să izoleze, utilizînd diferența de solubilitate a clorhidraților, un produs care în concordanță cu datele analitice din tabela 1, poate fi 6,6'-dipicolilamina.

Din reziduurile probelor de aminare a α-picolinei la temperaturi ridicate (170—190°C), prin distilare fracționată și transformare în clorhidrat, s-a izolat un alt produs secundar (caracterizat în tabela 1). Analiza elementară a produsului, izolat ca clorhidrat și faptul că 4,4' — și 2,2'-dipiridilii sînt produși frecvenți de aminare ai piridinei [2] și că 4,4'—dipiridilii sînt mai ușor de aminat decît izomerii 2,2', ne determină să considerăm probabilă structura de tipul:

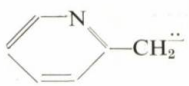


· 4 HCL;

4,4'-(2,2'-diamino-6,6'-dimetil) dipiridiltetraclorhidrat

Produșii secundari izolați au fost unitari cromatografic și au fost caracterizați prin analiză elementară și punct de topire, totodată determinîndu-se și spectrele U.V.

În afară de acești produși se consideră că numeroși alți produși secundari, observabili prin analiză cromatografică a masei de reacție la aminarea α-picolinei, ar putea fi derivații picolilpiridilmetanici sau chiar polimeri eventual aminați. Aceștia s-ar forma prin atacul unui anion picolil:



(existent în condițiile reacției de aminare[2c]) asupra unei molecule de bază piridică.

Influența solventului

Reacția de aminare se conduce în prezența unui solvent (hidrocarburi aromatice, fracțiuni petroliere, aniline N substituite etc. [2]). În literatură nu sînt date privitoare la efectul de solvent în reacțiile de aminare Cicibabin. Considerînd, însă, aminările ca substituții nucleofile în care nucleofilul atacant este NH_2^-, ar fi posibil ca reacția să fie ușurată în prezența solvenților aprotici dipolari și să se poată realiza la temperaturi mai scăzute [27].

Încercări efectuate de autori în hexametapol (HMPT), solvent aprotic dipolar de stabilitate convenabilă [28] și în amestecuri de reacție HMPT-xilen, au arătat, însă, că HMPT nu favorizează aminările. În xilen, în HMPT sau în amestecurile lor, aminarea piridinei începe la aceeași temperatură, 110°C (determinări cromatografice în masa de reacție).

Aceasta se poate interpreta fie în sensul că în succesiunea de etape implicate în aminare etapa determinantă de viteză este nu atacul nucleofilului NH_2^-, ci eliminarea ionului de hidrura din complexul σ format intermediar, fie că reacția de formare a complexului σ este o reacție de echilibru și influența solventului se manifestă în mod egal asupra reacției directe și inverse de formare a complexului σ. Aceste presupuneri sînt în concordanță cu concepția actuală asupra aminării bazelor piridice [11].

O observație interesantă o constituie faptul că prezența HMPT în masa de reacție determină formarea preferențială a unui produs secundar obișnuit în reacțiile de aminare, 4,4'-dipiridilul. Formarea 4,4-dipiridilului are loc chiar la temperatura camerei, utilizînd HMPT solvent în reacția piridinei cu amidură de sodiu. Din probe menținute 5 ore la temperatura camerei, s-au izolat 15% fracțiuni 4,4'-dipiridilică (4,4'-dipiridilul a fost izolat prin transformare în clorhidrat și caracterizat prin analiză elementară, pf, pt; el dă la tratare cu pulbere de Zn, în acid acetic, coloratia violetă caracteristică, cunoscută [24].

Utilizînd amestecuri HMPT — xilen de diferite compoziții în reacția amidurii de sodiu cu piridina, la 100°C, timp de 6 ore, pe măsura creșterii proporției de HMPT în compoziția amestecurilor, se observă creșterea în greutate a fracțiunilor de 4,4'-dipiridil — așa cum reiese din tabela 2.

Deși, după Levitt, formarea derivaților dipiridilici în reacția de aminare, este consecința adiției unui anion sodat al piridinei la un intermediar de tip arinic (reacție care ar putea fi favorizată de solvenți aprotici dipolari), de cele mai multe ori, formarea 4,4'-dipiri-

Tabela 1

Nr. crt.	Denumire produs	Analiză elementară % calculat C	H	Cl	N	% găsit C	H	Cl	N	p_t °C	Rf. C.S.S. silicagel H nBuOH : HCOOH 55:30	Spectru U.V. λ_{max} ; nm	ε_{mol}
1	6,6'-dipicolilamină	72,5	6,5	—	21,0	72,9	6,5	—	20,8	89—91	0,3	216 318	9 750 11 300
2	4,4'-(2,2'-diamino-6,6'-dimetil) dipiridil 4 HCl	40,0	5,1	39,4	15,5	40,2	5,1	39,4	15,6	250 desc.	0,18	245 296	27 200 9 000

Tabela 2

Nr. crt.	Compoziția solventului % HMPT în xilen	% fracțiune 4,4'-dipiridilică (155—165°/12 mm)	Observații
1	0	0	Fracțiunile conțin 4,4'-dipiridil impurificat cu mici cantități de produs necunoscut (determinare C.S.S.)
2	10	6	
3	50	12,2	
4	100	20	

dilului se exprimă în termenii unei reacții radicalice [10]. Este posibil ca HMPT cu tendință mare de transformare în anion radical [28] să favorizeze prin reacții de schimb formarea 4,4'-dipiridilului.

Diferiți solvenți, hidrocarburi aromatice, xileni, tetralină, polialchilbenzen, încercați de autori în aminările bazelor piridice au dus la obținerea unor randamente foarte apropiate de aminoderivat *.

Pe baza celor prezentate, se poate conchide că în reacția de aminare solvenții joacă numai rolul unui mediu dispersant de reacție, fără să manifeste vreun efect specific ; reacția concurentă aminării bazelor piridice, prin care se formează derivați dipiridilici, este, însă, puternic influențată de natura solventului. Hexametapolul favorizează formarea 4,4'-dipiridilului în reacția de aminare a piridinei cu amidură de sodiu.

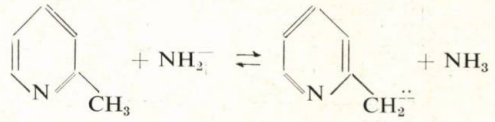
Influența temperaturii

Literatura afirmă că, pentru obținerea unor randamente mari de α-aminopiridine, aminările trebuie conduse la cea mai mică temperatură la care reacția de aminare poate avea loc [2]. Această temperatură este considerată, de obicei, ca temperatura la care începe o continuă degajare de hidrogen din masa de reacție și pentru prepararea α-aminoderivaților piridinici este cuprinsă între 100 și 150°C.

Cercetările efectuate de autori pe α-picolină nu au fost concordante cu indicațiile din literatură; așa cum se observă din diagrama 1, la aminarea α-picolinei randamentul în 2 aminopicolină crește cu creșterea temperaturii de la 140 la 190°C (probe efectuate în polialchilbenzen).

Creșterea randamentului observată în intervalul 110—190°C se consideră că se poate datora favorizării eliminării ionului de hidrură din complexul σ, etapa determinantă de viteză în reacția de aminare, după mecanismul Abramovitch. Acest efect de favorizare a reacției prin ridicarea temperaturii este cunoscut pentru alte reacții de substituție nucleofilă pe nucleul piridinic [11].

De asemenea, în cazul α-picolinelor, este posibil ca variația de randament cu temperatura să fie condiționată și de suprapunerea echilibrului de ionizare reprezentat în schema:



peste reacția de echilibru care intervine în aminarea propriu-zisă a nucleului piridinic.

Din studiul reacțiilor de C alchilare a alchilpiridinelor efectuat de B r o w n [26] apare posibil ca echilibrul formulat să se deplaseze spre stînga, o dată cu creșterea temperaturii. În acest caz, s-ar putea admite ca creșterea de randament la aminarea α-picolinei, în intervalul 140—190°, să se datoreze scăderii concentrației de anion picolil, anion reactiv în numeroase reacții secundare, prin deplasarea echilibrului redat.

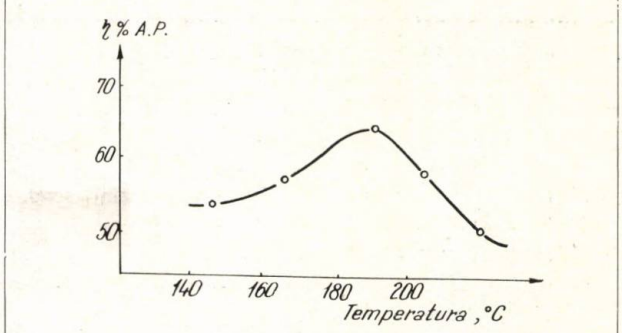


Fig. 1. — Variația randamentului în 2-amino-6-metilpiridină (A.P.) în funcție de temperatura de regim.

Prezența acceptorilor de ioni de hidrură

După Abramovitch [11], eliminarea ionului de hidrură din complexul σ, format prin adiția unui ion NH_2^- la baza piridică, este etapa determinantă de viteza în reacția de aminare. În acest caz este firesc ca prezența unor substanțe cu caracter de acceptori de ioni de hidrură în masa de reacție să favorizeze reacția de aminare.

Într-un întreg ciclu de lucrări. B e r g s t o m și colaboratorii studiază aminarea chinolinelor și izochinolinelor și derivaților în amoniac lichid în prezența unor substanțe capabile să extragă ionii de hidrură, metale și săruri de metale alcaline și alcalino-pământoase [29—32], substanțe organice — nitrobenzen, acetamida [30, 31, 33] etc.

Funcționarea acestor substanțe ca acceptori de ioni de H^- este întărită de identificarea în masa de reacție a produșilor proveniți din reducerea substanțelor utilizate ca acceptor. În cazul utilizării KNO_3, respectiv KIO_3, ca acceptor, s-a identificat în masa de aminare prezența KNO_2 și KI [8, 30].

În literatură nu există date privitoare la utilizarea unor substanțe de tipul celor menționate în reacțiile de aminare a bazelor piridice mononucleare, reacții care decurg la temperaturi ridicate.

În tabela 3 sînt prezentate rezultatele obținute în aminarea α-picolinei, utilizînd diferiți acceptori de ioni de hidrură, în cantitate de 4% în masa de reacție.

Se constată că adaosul de 4% KNO_3 sau $NaNO_3$ la masa de reacție are un efect favorabil asupra ami-

* Polialchilbenzenul, deșeu de fabricație la uzina Brazi, a fost un excelent solvent, datorită intervalului de puncte de fierbere (190—217°C), care a permis realizarea unor regimuri termice variate. Prețul solventului este redus.

Tabela 3

Nr. crt.	Temperatura, °C	Acceptor de H⁻	% Randament A.P.	Observații
1	145	—	57	
2		NH_4NO_3	50	reacție violentă, numeroase rășini scad randamentul
3		$NaNO_3$	65	
4		KNO_3	62	
5		Chinonă	56	separări greoaie ale masei de reacție
1	190	—	63	
2		NH_4NO_3	52	reacție violentă, numeroase rășini scad randamentul
3		$NaNO_3$	60	
4		KNO_3	73	

nării, determinînd creșteri de randament, față de probe efectuate în absența lor, atît la 145, cît și la 190°C.

Reacția violentă observată în prezența azotatului de amoniu se datorește, după toate probabilitățile, acidității ionului amoniu.

În studiul influenței KNO_3 asupra aminării chinolinelor și izochinolinelor în amoniac lichid, Bergstrom utilizează rapoarte molare chinolină/agent oxidant cuprinse între 0,75: 1 ÷ 5: 1 [29].

Autorii și-au propus de la început să utilizeze rapoarte molare, bază piridică/acceptor de ioni de hidrură mult mai mari, economic avantajoase.

Este interesantă observația că activitatea acceptorilor de ioni de hidrură este remarcabilă chiar la rapoarte molare α-picolină/acceptor foarte mari și că cele mai bune rezultate s-au obținut la rapoarte molare α-picolină/acceptor cuprinse între 16: 1 și 32: 1. (fig. 2).

Această observație nu poate fi deocamdată interpretată.

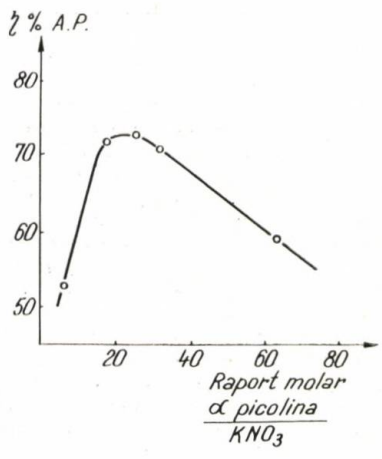


Fig. 2. — Rezultatul studiului pentru stabilirea raportului molar optim α-picolină/KNO_3.

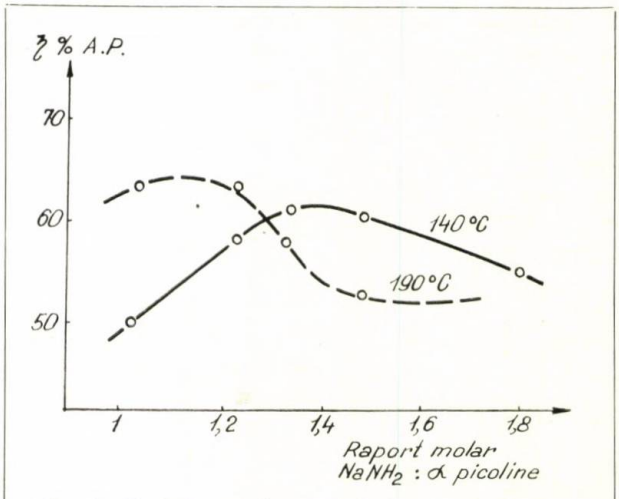


Fig. 3. Variația randamentului în AP funcție de raportul molar Na NH_2: α picolina.

Alți factori care influențează reacția de aminare

Raportul molar amidură de sodiu/bază piridică utilizat este un alt factor care influențează aminarea bazelor piridice, deoarece poate determina raportul între produsul principal al reacției α-aminoderivatul piridinic și produșii secundari. În literatură [2] există indicații ca în aminările Cicibabin este bine să se utilizeze excese de amidură 25—30% peste cantitatea teoretic necesară.

Pentru α-picolina încercările autorilor au arătat că raportul molar optim amidură de sodiu bază piridică este dependent de temperatură; la 145 și 190°C, valorile raportului molar optim sînt diferite, așa cum se constată din figura 3.

Sînt mai convenabile utilizarea unui raport molar 1,2: 1 și conducerea reacției la 190°C, din toate punctele de vedere: randament mai ridicat, consum redus de amidură, reducerea timpului de lucru.

Concentrația bazei piridice în masa de reacție influențează, de asemenea, mersul reacției, ea determină viteza reacției de aminare și vitezele de formare a produșilor secundari.

Pentru α-picolina, concentrația optimă stabilită a fost de 42%; atît concentrații mai mici, cît și mai mari decît această valoare duc la scăderea randamentului, probabil, printr-un efect de favorizare a reacțiilor secundare.

Izolarea α-aminoderivaților din masa de reacție

Găsirea unei metode convenabile de izolare a bazelor piridice aminate din masa de reacție a prezentat un deosebit interes pentru posibilitatea de industrializare a procedeului de sinteză. Metodele descrise în literatură pentru descompunerea masei și prelucrarea ei în scopul izolării produselor de reacție sînt, în general, greoaie și dificil de transpus la scară industrială.

O bună soluție pentru descompunerea masei de reacție în condiții industriale a fost tratarea masei de reacție încă fierbinte (t > 100°C) cu o soluție apoasă 5% NaOH, răcită la 0°C.

Alegerea celui mai convenabil solvent pentru extragerea bazelor piridice aminate din apele alcaline a fost efectuată pe baza stabilirii coeficienților de repartiție a bazei piridice aminate între solvent și soluții saline alcaline (determinările au fost făcute prin spectroscopie U.V.).

Foarte convenabili s-au dovedit a fi solvenții cloruraţi, diclormetan, cloroform, tetraclorura de carbon, dicloretan. Ei asigură un coeficient de repartiție favorabil al bazei piridice aminate, sînt ușor de manipulat, se îndepărtează și se recuperează ușor prin distilare. Din reziduul rămas după îndepărtarea solvenților, α-aminoderivații se izolează prin distilare.

Concluzii

Studiul întreprins a dus la stabilirea unui prccedeu de sinteză al α-aminoderivaților piridinici, ale cărui randamente depășesc cu 10—15% cele mai bune randamente indicate în literatură, determinînd o reducere a prețului de cost de aproximativ 30—40%.

Studiul efectuat a reliefat interesante aspecte legate de produșii secundari apăruți în reacție, influența solventului și prezența acceptorilor de ioni de hidrură.

Bibliografie

1. Arnall, P. şi Dace, G. R. În: Manufacturing Chemist & Aerosol News, **41**, 1970, p. 21.
2. Leffler, M. T. Organic Reactions, New York, J. Wiley & Sons 1, 1942, p. 91.
3. Marsh, N. H. Patent S.U.A. 2643256, 1953; CA **48**, 4597 i (1954).
4. Rudner, B. Patent S.U.A. 2892841, 1959; C.A. **54**, 1558 c (1960)
5. Yasuyuki, S. În: Yakugaku Zasshi **81**, 1961, p. 1 146.
6. Abramovitch, R. A. şi Adams, K. A. H., În: Can. J. Chem. **39**, 1961, p. 2 134.
7. Cicibabin, A. E. şi Seide, O. A. În: J. Russ. Phys. Chem. Scc. **46**, 1914, p. 1 216.
8. Deasy, C. În: J. Org. Chem. 1945 p. 141.
9. Lewis, E. S. şi Symons, M. C. R. În: Quart, Rev. **12**, 1958, p. 230.
10. Barnes, R. A. Heterocyclic Compounds – Pyridine and is derivatives v I New York J. Wiley & Sons 1966 p. 53.
11. Abramovitch, R. A. şi Saha, I. G. Advances în Heterocyclic Chemistry New York, Acad. Press 1966, p. 274.
12. Abramovitch, R. A. Helmer, F. şi Saha, I. G. În: Tetrahedron Letters 1964, p. 3 445.
13. Abramovitch, R. A. Helmer, F. şi Saha, I. G. În: Chemistry & Industry, **18**, 1964, p. 659.
14. Abramovitch, R. A., Helmer, F. şi Saha, I. G. În: Canad. J. Chem. **43**, 1965, p. 725.
15. Roberts, J. D., Vaughan, C. W., Carlsmith, L. A. şi Simenov, D. A. În: J. Am. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 611.
16. Roberts, J. D., Vaughan, C. W., Carlsmith, L. A. şi Simenov, A. D. În: J. Am. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 601.
17. De Graaf, G. R. B., den Hertzog, H. J. şi Megler, W. C. În: Tetrahedron Letters, 1965, p. 963.
18. Levitt, L. S. şi Levitt, B. W. În: Chem. & Ind. 1963, p. 1 621.
19. Jones, H. L. şi Beveridge, D. L. În: Tetrahedron Letters, 1964, p. 1 577.
20. Clemo, S. R., Fox, B. W. şi Roper, R., În: J. Chem. Soc., 1954, p. 2 698.
21. Kakimoto, S. şi Nishie, J., În: Japan J. Tuberc, 1954, p. 334.
22. Seide, O., În: Ber. **57**, B, 1924, p. 791.
23. Sherve, I. şi Goodman, A. În: Ind. Eng. Chem., **32**, 1940. p. 173.
24. Wibaut, J. P. şi Dingemanse, E. În: Rec. Trav. Chim. **42**, 1923, p. 240.
25. Tjien, W. I. şi Wibaut, J. P. În: Rec. Trav. Chim. **54**, 1935, p. 281.
26. Brown, H. C. şi Murphey, W. A. În: J. Am. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 3 302.
27. Parker, A. J. Advances în Organic Chemistry 5. New-York London J. Wiley & Sons 1965, p. 1.
28. Normant, H., Cuvigny, T. Normant, J., şi Angelo, B. În: Bull. Soc. Chim. France, 1964, p. 3 441.
29. Bergstrom, F. W. În: J. Org. Chem. 1938, p. 424.
30. Bergstrom, F. W. În: J. Org. Chem. 1937, p. 411.
31. Bergstrom, F. W., Sturz, H. C. şi Tracy, H. W. În: J. Org. Chem. 1945, p. 239.
32. Bergstrom, F. W. În: J. Org. Chem., 1938, p. 233.
33. Bergstrom, F. W., Svanara, J. R. şi Erickson, W. În: J. Org. Chem., 1941, p. 98.

TÎRGUL DE PRIMĂVARĂ DE LA LEIPZIG

12—21 martie 1972

Tîrgul de primăvară de la Leipzig 1972, în slujba integrării economice socialiste și a comerțului dintre Est și Vest

La Tîrgul de primăvară de la Leipzig vor participa aproximativ 9 000 de expozanți din peste 60 de țări din lume. Produsele vor fi expuse pe o suprafață de aproximativ 350 000 m² sub tradiționalul motto „Pentru comerț cu lumea întreagă, pentru progres tehnic".

La acest tîrg sînt așteptați vizitatori din peste 80 de state dintre care cei mai mulți am dori să fie tehnicieni, ingineri sau specialiști din diferite domenii. Branșele reprezentative vor fi aceleași ca și anul precedent, exceptînd mașinile pentru industria textilă și a încălțămintei, care au fost repartizate tîrgului de toamnă.

Ponderea la acest tîrg o vor deține următoarele produse prezentate pe o suprafață de circa 250 000 m² de aproape toți expozanții: mașini unelte, construcția de mașini grele și de instalații, inclusiv metalurgia; mașini pentru industria alimentară, delicatese și ambalaje; mașini de construcție; tehnica transportului; tehnica automatizării; electrotehnica, mașini pentru agricultură; vehicule pe șine. Se va acorda, de asemenea, o atenție deosebită sectorului de produse de larg consum care va fi prezent în 15 pavilioane în interiorul orașului, pe o suprafață de aproximativ 100 000 m², și anume: alimente și delicatese, produse textile și confecții; chimia ușoară, produse farmaceutice și cosmetice; cărți și reviste.

Republica Democrată Germană ca țară gazdă își va prezenta produsele, pe o suprafață de 240 000 m². Peste 4 000 de întreprinderi industriale și de comerț exterior oferă un sortiment bogat de noutăți și produse ale viitorului.

Oferta tehnică se va impune prin sistemele de mașini și liniile de producție.

Prin expoziții pe ramuri industriale sau expoziții colective, 12 țări socialiste își prezintă programele lor vaste de export. În centrul atenției va sta U.R.S.S. care va organiza pe o suprafață de 13 000 m² cu ocazia celor 50 de ani jubiliari o expoziție cosmonautică.

Republica Populară Polonă, Republica Socialistă Cehoslovacă și Republica Socialistă România, vor expune pe o suprafață mai mare decît în anii precedenți.

Tîrgul de primăvară din 1972 va fi o tribună a colaborării economice și tehnico-științifice dintre țările partenere și va da impuls acțiunilor de stabilire de contacte și acorduri comerciale cu firme vînzătoare și cumpărătoare din țările capitaliste industrializate și țările în curs de dezvoltare din Est și Vest.

Un mare număr de țări în curs de dezvoltare vor fi prezente în expoziții colective, în pavilionul 16 al tîrgului. Cea mai reprezentativă va fi India. Aproximativ 2 500 de participanți din 27 țări industriale capitaliste din Europa și de peste ocean vor oferi o gamă largă de produse. Printre țările participante anunțate se numără Belgia, R.F. a Germaniei, Franța, Marea Britanie, Italia, Japonia, Olanda, Austria, Suedia, Elveția, S.U.A. și Berlinul de Vest.

Un bogat număr de diverse manifestări vor permite compararea performanțelor sau vor înlesni schimburi de experiență dintre producători și consumatori. Reprezentanți ai întreprinderilor expozante vor susține 150 conferințe, iar Camera Tehnică din R.D. Germană va organiza două simpozioane.

I. Petrariu și J. Stamberg

DEGRADAREA HOFMANN A COMPUȘILOR CUATERNARI DE AMONIU ÎN MEDIUL BAZIC

Degradarea compușilor cuaternari de amoniu a fost descrisă pentru prima dată de Hofmann [1] în 1851 și mai amănunțit în 1881 [2]. După 1920, acest studiu a fost dezvoltat de Ingold și colaboratorii [3—8]. În ultimul timp, substanțele cuaternare de amoniu au căpătat o dezvoltare mult mai amplă, atît sub aspect teoretic, cît și practic.

Astfel, bazele cuaternare de amoniu cu moleculă mică, cît și polielectroliți corespunzători, simpli sau reticulați, se dovedesc utili în cataliza diferitelor reacții chimice, ca absorbanți în cromatografie, agenți coagulanți pentru îndepărtarea substanțelor acide din soluțiile apoase, la prepurificarea apelor utilizate în termocentrale, cît și ca substanțe bactericide, regulatoare de creștere, cosmetice, algicide etc.

Întrucît bazele cuaternare de amoniu au structuri asemănătoare cu a schimbătorilor de anioni puternic bazici, utilizați astăzi pe scară mare în industria chimică, energetică, farmaceutică, alimentară etc., în ultimul deceniu s-a acordat o atenție deosebită studiului acestor compuși sub aspectul stabilităților chimice în medii neutre, bazice sau oxidante.

În această lucrare, autorii își propun să urmărească mecanismului degradării în mediu bazic pe compuși cuaternari de amoniu cu moleculă mică, întrucît aceștia pot fi folosiți ca modele în reacțiile de degradare, iar rezultatele obținute, extrapolate la compușii macromoleculari de tipul schimbătorilor de anioni.

Găsirea unor relații între structura compușilor cuaternari de amoniu și stabilitatea lor chimică în medii bazice poate deschide noi perspective în sinteza unor anioniți cu o stabilitate chimică sporită, și cu o rezistență mecanică îmbunătățită.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

A fost sintetizată o serie de compuși cuaternari de amoniu de tipul $R[N^+(CH_3)_3]\ X^-$, în care R = radical alifatic sau aromatic, iar X = halogen sau OH.

Compușii cuaternari de amoniu au fost obținuți în aparatura redată în figura 1.

Trimetilamina în soluție apoasă 30% a fost lăsată să cadă treptat din pîlnia *1* în balonul *2*, ce conține un strat gros de hidroxid de sodiu granulat. Trimetilamina gazoasă rezultată, trece apoi prin coloana *3*, umplută cu vată de sticlă, în refrigerentul *4*, împlîntat într-un vas cu zăpadă carbonică, unde se lichefiază și este colectată în vasul de reacție *5*, în care se găsește derivatul halogenat în eter etilic anhidru (raportul molar eter/derivat halogenat = IO: I). Lateral, vasul de reacție este prevăzut cu un tub de absorbție *7*, umplut cu $CaCl_2$ anhidră. Se distilă o cantitate de $(CH_3)_3N$ în vasul de reacție, pînă ce se atinge un raport molar de trimetilamină/derivat halogenat de *2*: *1*. În funcție de reactivitatea derivatului halogenat, reacția de formare a compusului cuaternar de amoniu are loc la temperatura camerei între 3 și 48 ore. Pe

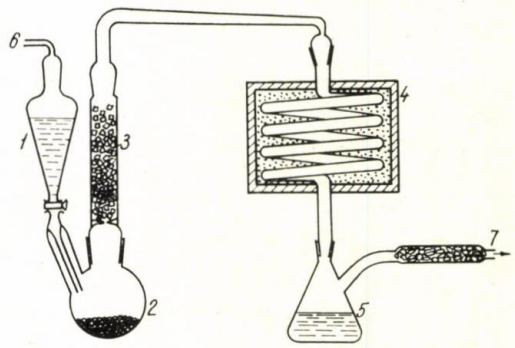


Fig. 1. — Aparatura pentru prepararea compușilor cuaternari de amoniu.

măsură ce substanța cuaternară de amoniu se formează, ea se depune pe fundul balonului, de unde, după terminarea reacției, este separată prin filtrare, spălată cu eter anhidru și uscată la vacuum pe P_2O_5.

S-au utilizat următorii compuși cuaternari:

— clorura de tetrametilamoniu (Fluka AG Chemische Fabrik Switzerland);

— hidroxidul de tetraetilamoniu, soluție apoasă de 10% (Eastman Kodak Company);

— bromura de etiltrimetilamoniu obținută după metoda descrisă, la temperatura camerei, timp de 3 ore. Puritatea substanței calculată după conținutul în ionul Br^- este de 98,54%;

— bromura de propiltrimetilamoniu, preparată după același procedeu, la temperatura camerei, timp de reacție 2 zile.

Rezultalele analizei elementare sînt:

Teoretic: C 39,58%; H 8,85; N 7,69; Br 43,89

Găsit: C 39,85; H 8,99; N 7,58; Br 43,99

— clorura de benziltrimetilamoniu, preparată după Collie și Schryver [9]. Rezultatele analizei elementare sînt:

Teoretic: C 64,62; H 8,67; N 7,53; Cl 19,07

Găsit: C 64,82; H 8,85; N 7,23; Cl 19,14

— clorura de xililtrimetilamoniu, obținută din clormetiltoluen și trimetilamină anhidră, după

metoda descrisă. Substanța obținută conține 17,41% clor față de valoarea teoretică de 17,75% Cl, diferență ce se datorește, în principal, faptului că produsul este extrem de higroscopic;

— clorura de *p*-clorbenziltrimetilamoniu, preparată după același procedeu, din clorură de *p*-clorbenzil și trimetilamină; la analiză prin metoda potențiometrică dă 15,57% clor față de 16,11% Cl valoarea teoretică, tot datorită higroscopicității;

— iodura de feniltrimetilamoniu, preparată după V o g e l [10]. Analiza elementară a produsului obținut este următoarea:

Teoretic: C 41,08; H 5,36; N 5,32; I 48,23

Găsit: C 40,08; H 5,37; N 5,32; I 48,19

Substanțe auxiliare:

— trimetilamina, soluții apoase, 19%, (BDH Reagent, England);

— bromura de etil și bromură de propil, preparate după indicațiile din literatură [11];

— clorura de benzil (Loba Chemie Wien-Fischamend);

— dimetilanilină p.a. (Lachema);

— iodura de metil, preparată după [12];

— clormetiltoluenul (amestec de *p*- și *o*-izomeri), preparat după R o b j e n [13]. Punctul de fierbere 90,3°C/20 mm Hg, concordă cu cel indicat în literatură;

— clorura de *p*-clorbenzil, obținută după N a z a r o v și S e m e n o v s k i [14].

DEGRADAREA COMPUȘILOR CUATERNARI DE AMONIU

Urmărirea calitativă a produșilor de degradare

C l o r u r a d e t e t r a m e t i l a m o n i u (12 mmoli) a fost degradată în hidroxid de sodiu 16 N, la 110°C, timp de 7 ore.

Produșii gazoși emanați din mediul de reacție au fost absorbiți într-o soluție de H_2SO_4 0,1 *n* și prin titrare s-a stabilit cantitatea de componentă bazică, care ulterior a fost identificată ca trimetilamină prin separare sub formă de picrat. Punctul de topire a picratului, 216°C, coincide cu cel indicat în literatură [12].

Hidroxidul de tetraetilamoniu, hidroxidul de etiltrimetilamoniu și hidroxidul de propiltrimetilamoniu

Degradarea a fost condusă astfel, încît să pună în evidență atît mecanismul de eliminare, cît și cel de substituție. Pentru prima problemă, cei trei compuși au fost luați separat, în proporție de 2 mmoli, și degradați în NaOH 16 N, la 110°C, timp de 3 ore. Componenta gazoasă rezultată de la degradare a fost introdusă într-un vas ce conținea o soluție de H_2SO_4 0,1 N, în care, în principal, au fost reținute trietilamina și trimetilamina, iar în continuare, produșii gazoși, uscați prin trecere printr-un tub cu clorură de calciu anhidră, au fost introduși într-o soluție de brom în CCl_4. Prezența olefinelor rezultate de la degradare s-a pus în evidență prin decolorarea soluției de brom.

Pentru cea de-a doua problemă au fost luate în lucru numai bromura de etiltrimetil și propiltrimetilamoniu. Degradarea s-a efectuat tot în NaOH 16 N, la 110°C, timp de 5 ore, iar printre produșii de degradare a fost identificat, în ambele cazuri metanolul. Metoda de izolare a metanolului din produșii de reacție și determinarea calitativă a acestuia a fost descrisă într-o lucrare anterioară [15].

Hidroxidul de benziltrimetilamoniu

Clorura de benziltrimetilamoniu (4 mmoli) a fost degradată în NaOH 16 N, la 110°C, timp de 7 ore. Majoritatea produșilor gazoși eliminați din mediul de reacție au fost absorbiți într-o soluție diluată de acid sulfuric, care la sfîrșitul reacției a fost împărțită în două părți, pentru identificarea, pe căi diferite, a dimetilbenzilaminei, rezultată de la degradare. Într-o cotă-parte din soluție, s-a identificat dimetilbenzilamina alături de trimetilamină, cu ajutorul reactivului Dragendorff [16]. La cealaltă cotă-parte din soluție, s-a adăugat un exces de soluție concentrată de hidroxid de sodiu, pentru a se elimina majoritatea cantității de trimetilamină rezultată de la degradare. Soluția a fost apoi agitată cu eter etilic, iar stratul eteric a fost separat și distilat. Operația s-a repetat de cîteva ori, pentru a se elimina urmele de $(CH_3)_3N$. Peste reziduul de la distilare s-a adăugat alcool etilic, iar excesul de eter a fost îndepărtat prin distilare. În soluția alcoolică s-a identificat dimetilbenzilamina ca picrat. Punctul de topire de 96 °C al picratului de dimetilbenzilamină găsit concordă cu cel dat în literatură [17]. Soluția alcalină din balonul de reacție a fost supusă unor antrenări repetate cu vapori de apă.

Într-o cotă-parte din soluția obținută, s-a identificat dimetilbenzilamina cu ajutorul reactivului D r a g e n d o r f f [16], iar în cealaltă cotă-parte din soluție a fost identificat alcoolul benzilic ca 3,5-dinitrobenzoat, cu punctul de topire 113°C, ce coincide cu cel dat în literatură [18]. Pentru a dovedi că alcoolul benzilic a provenit de la degradarea hidroxidului de benziltrimetilamoniu, și nu prin hidroliza dimetilbenzilaminei, s-a făcut următoarea experiență: într-un balon de 250 ml s-au introdus 25 ml benzildimetilamină (0,75 mmoli) și 25 ml soluție NaOH 10 N. Amestecul de reacție a fost încălzit sub reflux timp de 3 ore, iar produșii gazoși au fost antrenați de un curent slab de azot și introduși într-un vas de absorbție ce conținea 25 ml H_2SO_4 0,1 N. După terminarea reacției, conținutul vasului de absorbție a fost alcalinizat cu un mic exces de NaOH și apoi extras cu eter etilic. Într-o cotă-parte din soluția eterică obținută, s-a căutat prezența dimetilaminei după D u k e [19], rezultatul fiind negativ. Din cealaltă cotă-parte din soluția eterică, s-a urmărit izolarea aminelor sub formă de picrat. S-a găsit numai picratul cu punctul de topire 96°C, corespunzător benzildimetilaminei [17].

C l o r u r a d e x i l i l t r i m e t i l a m o n i u și c l o r u r a d e *p*-c l o r b e n z i l t r i m e t i l a m o n i u au fost degradate în soluție de NaOH 16 N, la 110°C, timp de 5 ore, iar produsul de degradare comun — $N(CH_3)_3$ a fost dozat cantitativ prin absorbție într-o soluție de H_2SO_4, 0,1 N. La acești doi compuși nu s-a mai făcut o identificare a tuturor

produșilor de degradare, întrucît mecanismul degradării este același ca și la clorura de benziltrimetilamoniu.

Hidroxidul de feniltrimetilamoniu

Iodura de trimetilfenilamoniu a fost convertită în clorură de trimetilfenilamoniu și apoi în hidroxid de trimetilfenilamoniu, prin trecere peste o coloană de anionit în formă clor, respectiv OH.

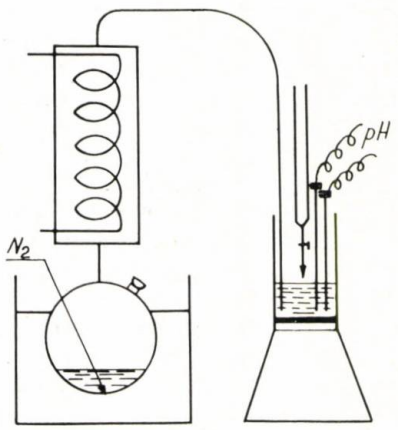


Fig. 2. — Schema simplificată pentru urmărirea degradării prin determinarea conținutului de componenți bazici volatili eliminați în procesul degradării.

Într-un balon cotat de 250 ml s-au introdus 50 ml soluție apoasă de hidroxid de feniltrimetilamoniu, corespunzătoare la 2 mmoli substanță uscată, apoi s-au adăugat 20 g NaOH solid și conținutul balonului s-a încălzit sub reflux 7 ore, cu barbotare ușoară de azot. Amestecul de reacție a fost apoi antrenat cu vapori de apă, iar distilatul a fost acidulat cu HCl și concentrat prin evaporare. În soluția concentrată s-a identificat dimetilanilina [20]. În continuare s-a demonstrat că degradarea hidroxidului de feniltrimetilamoniu nu duce la amine volatile de tipul trimetilamină. 25 ml soluție de hidroxid de feniltrimetilamoniu (aproximativ 1 mmol), cu 10 g NaOH solid s-au încălzit într-un balon de 100 ml sub reflux, timp de 7 ore. Prin amestecul de reacție s-a trecut continuu un curent slab de azot, în vederea antrenării eventuale a produselor volatile și a introducerii acestora într-un vas de absorbție ce conținea o soluție acidă (25 ml 0,1 N H_2SO_4). Prin retitrarea soluției acide după terminarea degradării, s-a constatat că nu s-au format produse volatile bazice.

Urmărirea cantitativă a degradării

În figura 2 se dă schema simplificată a instalației utilizată pentru degradarea compușilor cuaternari de amoniu [21].

Peste o soluție de NaOH 16 N (50 ml), termostatată la 110°C, timp de 5 ore, se introduc 2 mmoli substanță cuaternară de amoniu. Din acest moment se cronometrează timpul de degradare. Trimetilamina rezultată prin degradare este antrenată de un curent de azot pur și introdusă într-un vas de absorbție în care se găsește o soluție de H_2SO_4 N/10 titrat.

Vasul de absorbție este prevăzut cu un electrod de sticlă și calomel, legați la un *p*H-metru, iar soluția este agitată de un agitator electromagnetic. Viteza de trecere a azotului prin instalație este de 3,15 ml/s. Cînd cantitatea inițială de H_2SO_4 0,1 N a fost consumată atingîndu-se un potențial de echivalență, determinat de curba de titrare a trimetilaminei, se înregistrează timpul τ, și o nouă cantitate de H_2SO_4 0,1 N este adăugată. Folosind această metodă potențiometrică, trimetilamina rezultată de la degradare a fost titrată la anumite intervale de timp, măsurătorile cinetice efectuîndu-se timp de 5 ore.

Din datele experimentale s-a calculat gradul de conversie molară K, după ecuația:

$$K = \frac{A}{B} \cdot 100,$$

în care:

A — cantitatea de trimetilamină eliminată în procesul degradării în timpul τ, mmoli.
B — cantitatea de bază cuaternară introdusă în balonul de reacție la începutul experimentării, mmoli.

Rezultatele obținute și interpretarea lor

Toate bazele cuaternare de amoniu degradate au avut formula generală R_x $[N^+(CH_3)_3]$ OH^-.

Întrucît una dintre caracteristicile de bază ale compușilor cuaternari de amoniu este titrarea potențiometrică, s-a recurs la această metodă pentru a se vedea dacă curbele de titrare potențiometrică se modifică în funcție de natura radicalului R_x legat de gruparea de trimetilamină. În acest scop, s-au titrat potențiometric, în proporții echivalente, trei baze cuaternare de amoniu, în care R_x = CH_3, $C_6H_5CH_2$, C_6H_5 și s-a constatat, așa cum reiese din figura 3, că bazicitatea acestor compuși este aproximativ egală. O bazicitate puțin diminuată o prezintă compusul fenilic de tipul

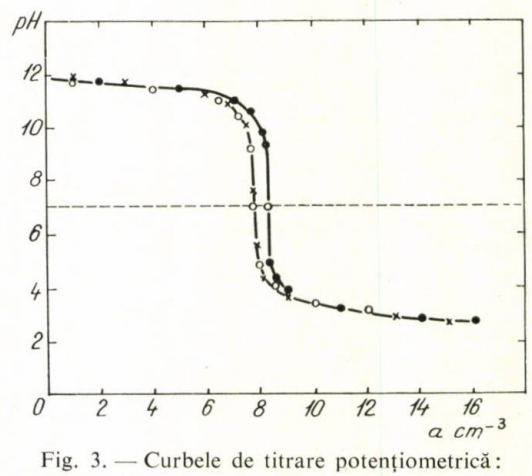


Fig. 3. — Curbele de titrare potențiometrică:
× — hidroxidului de tetrametilamoniu; ● — hidroxidului de benziltrimetilamoniu; o — hidroxidului de feniltrimetilamoniu.

hidroxid de feniltrimetilamoniu și, într-o oarecare măsură, cel benzilic de tipul hidroxid de benziltrimetilamoniu.

Urmărirea calitativă a compușilor de degradare

Diferiți autori [2, 9, 23—24] au efectuat degradarea compușilor cuaternari de amoniu pe cale uscată, în condiții ridicate de temperatură, mergînd pînă la piroliza acestora, și determinînd produșii de descompunere.

Autorii acestei lucrări și-au propus efectuarea acestei degradări în medii puternic bazice (NaOH 15 N, la 110°C, timp de 5 ore), din motivele indicate anterior, și efectuarea unui studiu sistematic asupra produșilor de la degradare.

Hidroxidul de tetrametilamoniu

Distilarea uscată a acestui compus (2) decurge cu formare de alcool metilic și trimetilamină conform ecuației:

$$[(CH_3)_4N^+]OH^- \rightarrow N(CH_3)_3 + CH_3OH$$

În ultimul timp s-a găsit [23] că, în condiții de degradare mult mai severe, degradarea are loc după schema:

$$[(CH_3)_4N^+]OH^- \rightarrow N(CH_3)_3 + CH_3OH$$
$$CH_3OH + OH^- \rightleftarrows H_2O + CH_3O^-$$
$$CH_3O^- + (CH_3)_4N^+ \rightarrow CH_3OCH_3 + (CH_3)_3N$$

Degradarea efectuată de autori conduce la trimetilamină și alcool metilic.

Hidroxidul de tetraetilamoniu

Descompunerea acestui produs în mediu bazic se face mult mai ușor în comparație cu cel anterior, iar degradarea are loc după un mecanism de eliminare conform ecuației:

$$[(C_2H_5)_4N^+]OH \rightarrow CH_2{=}CH_2 + N(C_2H_5)_3 + H_2O$$

Hidroxidul de etiltrimetilamoniu

Degradarea acestui compus în mediu bazic are loc atît după un mecanism de substituție nucleofilă, cît și după un mecanism de eliminare, conform schemei:

$$[CH_3{-}CH_2{-}N^+(CH_3)_3]OH^- \begin{cases} \nearrow N(CH_3)_3 + CH_2{=}CH_2 + H_2O \\ \searrow CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}N(CH_3)_2 + CH_3OH \end{cases}$$

Dintre aceste două mecanisme de degradare cel de eliminare, cu formare de trimetilamină și etilenă, predomină.

Hidroxidul de propiltrimetilamoniu

În mod similar cu produsul anterior, reacția de degradare decurge în două direcții:

$$[CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}N^+(CH_3)_3]OH^- \begin{cases} \nearrow CH_2{=}CH{-}CH_3 + (CH_3)_3N + H_2O \\ \searrow CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}N(CH_3)_2 + CH_3OH \end{cases}$$

Hidroxidul de benziltrimetilamoniu

Degradarea acestui compus are loc, de asemenea în două direcții:

$$[C_6H_5{\cdot}CH_2{\cdot}N^+(CH_3)_3]OH^- \begin{cases} \nearrow C_6H_5{\cdot}CH_2{\cdot}OH + N(CH_3)_3 \\ \searrow C_6H_5{\cdot}CH_2{\cdot}N(CH_3)_2 + CH_3OH \end{cases}$$

Hidroxidul de feniltrimetilamoniu

Degradarea acestei baze cuaternare de amoniu are loc într-o singură direcție, conform schemei:

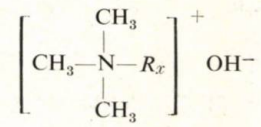
$$[C_6H_5N^+(CH_3)_3]OH^- \rightarrow C_6H_5N(CH_3)_2 + CH_3OH$$

Cu toate că s-au folosit condiții severe de lucru (un mediu bazic puternic și o temperatură ridicată), acest compus nu se degradează la fenol și trimetilamină.

Urmărirea cantitativă a degradării

Degradarea compușilor cuaternari de amoniu sintetizați a fost făcută într-o instalație specială în sistem deschis [21], redată schematic în figura 2. Aprecierea cantitativă a stabilității chimice a acestor compuși, cu excepția hidroxidului de feniltrimetilamoniu, s-a făcut pe baza eliminării componentei bazice, ca $(CH_3)_3$ N și $(C_2H_5)_3N$, care au fost cantitativ dozate. Metoda dă o imagine globală asupra degradării compușilor cuaternari de amoniu, atît după mecanismul de substituție nucleofilă, cît și după cel de eliminare. Degradarea cantitativă a hidroxidului de feniltrimetilamoniu împreună cu alți compuși din seria aromatică va face obiectul unei lucrări aparte. Rezultatele degradării sînt prezentate grafic în figura 4.

Compușii degradați au următoarea structură chimică:



în care, R_x poate fi un radical alifatic sau benzilic. Structura cea mai stabilă s-a dovedit aceea în care $R_x = CH_3$, adică cazul în care în jurul atomului de azot central sînt patru grupări metilice. Înlocuirea

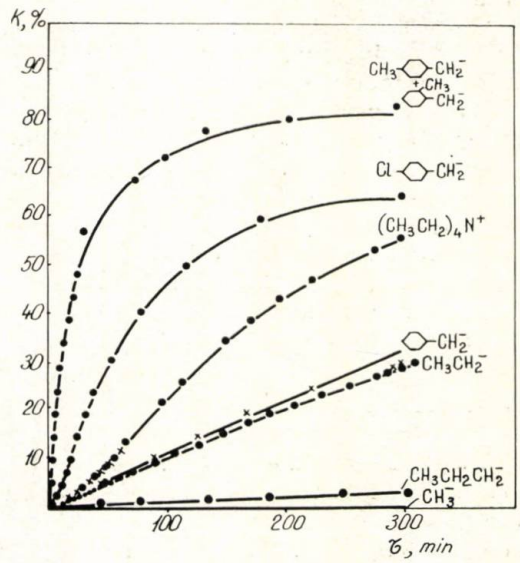


Fig. 4. — Degradarea bazelor cuaternare de amoniu $[R_x N^+ (CH_3)_3] OH^-$ cu diferiți radicali R_x și a hidroxidului de tetraetilamoniu la 110°C, în NaOH 16 N.

unei grupări metilice cu una etilică duce la o scădere însemnată a stabilității chimice, întrucît în acest caz intervine și o degradare după un mecanism de eliminare. În concordanță cu aceasta, structura în care toate cele patru grupări metilice sînt înlocuite cu grupări etilice se dovedește cea mai instabilă din seria alifatică. Stabilitatea chimică este din nou îmbunătățită dacă radicalul CH_3, respectiv C_2H_5, este înlocuit cu un radical C_3H_7. Aceasta se poate explica prin faptul că mecanismul de eliminare, care predomină în cazul degradării compușilor hidroxidului de etiltrimetilamoniu și al hidroxidului de tetraetilamoniu, este în mare măsură suprimat de un mecanism de substituție la atomul de carbon β.

Bazele cuaternare de amoniu cu substituent benzilic sînt în majoritate mai puțin stabile decît derivații cu substituenți alchilici. Cea mai înaltă stabilitate chimică din această serie s-a găsit la hidroxidul de benziltrimetilamoniu, adică în cazul în care $R_x = CH_2—C_6H_5$, stabilitate care este aproximativ egală cu a hidroxidului de etiltrimetilamoniu din seria alifatică.

O stabilitate chimică mult mai redusă o manifestă compusul în care în nucleul benzenic se introduce un halogen (hidroxidul de *p*-clorbenziltrimetilamoniu), iar cea mai instabilă este structura în care în nucleul benzenic se introduce o grupare alchilică (hidroxidul de xililtrimetilamoniu). În aceste două cazuri, efectul + I influențează pozitiv scindarea heterolitică a azotului.

Concluzii

Din rezultatele experimentale obținute se desprind următoarele:

— s-a sintetizat o serie de compuși cuaternari de amoniu cu radicali alifatici și benzilici, în scopul determinării stabilităților chimice în medii puternice bazice;

— s-a elaborat o metodă originală pentru urmărirea în timp a stabilității chimice a compușilor cuaternari de amoniu, în funcție de cantitatea de trimetilamină degajată;

— toți produșii sintetizați au fost degradați în soluții de NaOH 15 N, la 110°C, timp de 5—7 ore, iar produsele rezultate de la degradare au fost analizate calitativ, stabilindu-se pe această cale mecanismul degradării; pentru a se elimina posibilitatea unor reacții secundare, degradarea a fost condusă în atmosferă inertă;

— din seria alifatică, produsul cel mai stabil este hidroxidul de tetrametilamoniu, degradarea crește pe măsura înlocuirii lui R_x din formula $[R_xN^+(CH^g)_3]X^-$, cu un radical etil sau propil, în seria $CH_3 < CH_3CH_2CH_2 < CH_3CH_2 < (C_2H_5)_4N$; cînd R_x este un radical benzilic, degradarea crește în ordinea: benzil < clorbenzil < xilil;

— datele experimentale obținute pe aceste modele organice pot fi valorificate în sinteza schimbătorilor de anioni, care sînt produși macromoleculari cu structură asemănătoare, în care R_x = poli (p. vinilbenzil).

Din studiul acestor modele reiese că mărirea stabilității chimice a schimbătorilor de anioni puternic bazici poate fi realizată fie prin introducerea unor substituenți adecvați în nucleul aromatic, fie prin sinteza unui tip nou de anionit cu structură alifatică în lanțul polimeric.

Bibliografie

1. Hofmann, A. W. În: Ann., **79**, 1851, p. 2.
2. Hofmann, A. W. În: Ber., **14**, 1881, p. 494.
3. Ingold, C. K. și Vass, C. N. În: J. Chem. Soc., 1928, p. 3 125.
4. Hanhart, W. și Ingold, C K. În: J. Chem. Soc., 1927, p. 997.
5. Ingold, C. K. și Patel, C. S. În: J. Chem. Soc., 1933, p. 68.
6. Hugens, E. D. și Ingold, C. K. În: J. Chem. Soc., 1933, p. 523.
7. Hugens, E. D., Ingold, C. K. și Patel, C. S. În: J. Chem. Soc., 1933, p. 526.
8. Ingold, C. K. și Rogers, M. A. T. În: J. Chem. Soc., 1935, p. 722.
9. Collie și Schryver, S. B. În: J. Chem. Soc., **57**, 1890, p. 767.
10. Vogel, A. I. Practical organic Chemistry, ediția **3**, Londra, 1956, p. 660.
11. Lukeš R., Wichterle, O., Petru, F. și Hudlicky, M. În: Základy preparativné organické chemie Praha, 1951, p. 146.
12. Org. Synth., **II**, New-York—London, 1946, p. 404.
13. Robjohn, N. În: J. Am. Chem. Soc., **76**, 1954, p. 5 479.
14. Nazarov, J. N. și Semenovski, A. V., În: Izv. Akad. Nauk. U.R.S.S. sec. Chim., 1957, p. 100.
15. Petrariu, I., Petrariu, P. și Luca, C. În: Mat. Plastice **7**, nr. 2, 1970, p. 71.
16. Večéra, M. și Gasparič, J. Dukaz a identifikace organickych látek SNTL Praha, 1963, p. 262.
17. Braun, J., Kühn, M. și Goll, O. În: Ber., **59**, 1962, p. 2 330.
18. Večéra, M. și Gassarič, J. În: Dukaz a identifikace organickych látek SNTL, Praha, 1963, p. 108.
19. Duke, F. R. În: Ind. Eng. Chem. Anal., **17**, 1945, p. 196.
20. English, F. L. În: Anal. Chem., **19**, 1947, p. 456.
21. Petrariu, I. și Stamberg, J. În: Coll. Czech. Chem. Com., **32**, 1967, p. 798.
22. Delépine, M. M. În: Ann. Chim. Phys., **8**, 1896, p. 457.
23. Musker, W. K. În: J. Am. Chem. Soc., **86**, 1964, p. 960.
24. Archer, D. A. și Booth, H. În: J. Chem. Soc., 1963, p. 322.

Al. Dănescu şi M. Marinescu

Măsurarea conductivităţii electrice a zonei de reacţie la flăcările hidrocarburilor gazoase, în regim laminar

Măsurarea conductivităţii electrice a zonei de reacţie, la flăcările combustibilor gazoşi, prezintă o serie de dificultăţi determinate, mai ales, de numărul mare de ioni liberi din această zonă, de grosimea redusă şi de necesitatea de a nu perturba caracteristicile geometrice şi dinamice ale curgerii.

Conductivitatea electrică a flăcărilor se poate măsura prin următoarele metode:

— Metoda sondelor Langmuir, care serveşte pentru stabilirea concentraţiei de ioni în afara zonei de reacţie şi este limitată de atingerea de către sondă a temperaturii de termoemisie.

— Metoda atenuării undelor de frecvenţă ridicată (superioară frecvenţei de ciocnire a electronilor cu moleculele), care este utilizată pentru determinarea concentraţiilor de sarcini electrice la echilibru. Pentru măsurarea atenuării undelor, este necesar să se cunoască valoarea indicelui de refracţie al mediului, ceea ce, pentru un mediu ionizat, constituie o problemă dificilă.

— Metoda rezonanţei ciclotronice se poate utiliza numai la studierea mediilor ionizate la presiuni scăzute, atunci cînd frecvenţa de ciocnire a particulelor este redusă, ceea ce permite utilizarea unui cîmp magnetic de intensitate nu prea mare.

— Metoda conductimetrică foloseşte un arzător special construit, care permite stabilizarea zonei de reacţie, pe care se aplică o diferenţă de potenţial, circuitul închizîndu-se prin zona de reacţie. Metoda este limitată de realizarea unui raport minim între rezistenţa de contact al flăcării cu marginile arzătorului şi rezistenţa zonei de reacţie.

Primele arzătoare construite pentru măsurarea conductivităţii în zona de reacţie [1, 2] erau constituite dintr-un spaţiu circular cuprins între doi cilindri concentrici, asupra cărora se aplica o diferenţă de potenţial. Ulterior, acest tip de arzător a fost abandonat, trecîndu-se la arzătorul cu fantă rectangulară, făcînd concomitent şi observaţia că grosimea spaţiului mort de lîngă electrozi depinde de debitul de amestec combustibil.

Principala dificultate care rămîne în aplicarea metodei conductimetrice constă în precizarea valorii mobilităţii electronilor, dificultate care poate fi evitată prin aplicarea metodei curentului de saturaţie.

— Metoda curentului de saturaţie utilizează un arzător special de tip Powling-Egerton, iar diferenţa de potenţial este aplicată între arzător (catod) şi o placă (anod) aşezată la cîţiva milimetri deasupra arzătorului. Dacă cîmpul electric aplicat este suficient de puternic, toţi ionii şi electronii sînt atraşi din zona de reacţie, obţinîndu-se astfel un curent de saturaţie cu ajutorul căruia se poate determina viteza globală de producere a sarcinilor electrice în zona de reacţie.

Prezentarea metodei propuse

În teoria conductivităţii flăcărilor, elaborată în anul 1931 de W i l s o n [3], se arată că diferenţa de potenţial aplicată între doi electrozi plani şi paraleli, introduşi într-o flacără, are expresia:

$$U = U_a + U_c + U_f \qquad (1)$$

în care:

$U_a + U_c$ reprezintă căderea de potenţial la suprafaţa de contact a flăcării cu anodul şi catodul;

U_f — căderea de potenţial în flacără.

Metoda foloseşte un arzător cu fantă rectangulară, care prezintă la o extremitate un electrod plan, răcit termostatat (fig. 1 şi 2).

Perpendicular pe direcţia fantei şi paralel cu electrodul lateral, se poate deplasa o sondă de diametru *a*, răcită în interior. Asupra electrodului lateral şi a sondei se aplică o diferenţă de potenţial de la o sursă stabilizată de curent continuu.

Prin introducerea unui amestec combustibil gazos, în regim laminar, se formează deasupra fantei arzătorului un front de flacără, la care se poate distinge foarte bine zona de reacţie (fig. 3). Înălţimea maximă a zonei de reacţie este h_r, iar înălţimea spaţiului

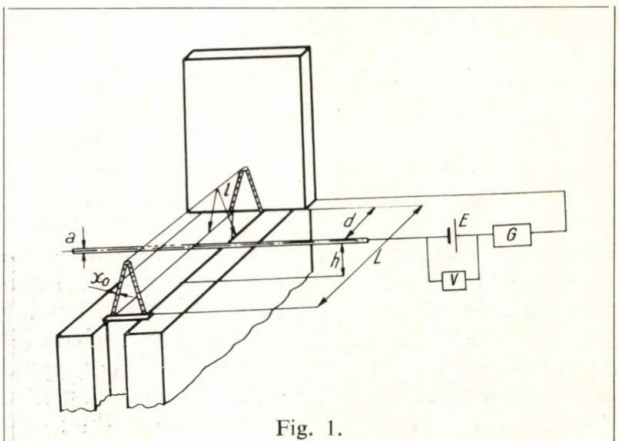


Fig. 1.

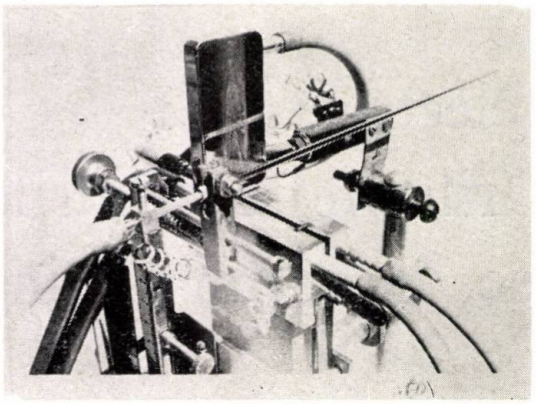


Fig. 2.

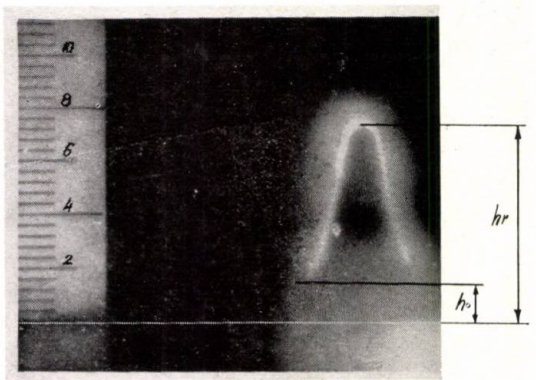


Fig. 3.

mort, măsurat de la fanta arzătorului, h_0. Dacă sonda se găsește la o înălțime h, astfel încît $h_0 \leqslant h \leqslant h_r$, relația (1) se poate scrie sub forma:

$$U = U_a + U_c + U_{fr} \tag{2}$$

în care U_{fr} reprezintă căderea de potențial în flacără, prin închiderea circuitului de intensitate I în lungul zonei de reacție.

Pentru un debit constant de amestec combustibil și o valoare fixă a căderii de potențial $U_a + U_c$ pe anod și catod, realizată prin modificarea tensiunii aplicate, astfel încît, pentru diferite înălțimi ale sondei h, valoarea intensității să se mențină constantă, derivata expresiei (2) în funcție de h este:

$$\frac{\partial U}{\partial h} = \frac{\partial U_a + \partial U_c}{\partial h} + \frac{\partial U_{fr}}{\partial h} \tag{3}$$

sau, ținînd seamă că $\dfrac{\partial U_a + \partial U_c}{\partial h} = 0$, deoarece $U_a + U_c$ = constant, rezultă:

$$\left|\left(\frac{\partial U}{\partial h}\right)_h\right| = \left|\left(\frac{\partial U_{fr}}{\partial h}\right)_h\right| = |\operatorname{tg} \alpha_h| \tag{4}$$

în care tg α_h este panta curbei $U = f(h)$, pentru $h < h_r$.

Pentru $h \leqslant h_r$ se constată experimental că tensiunea aplicată U scade o dată cu creșterea cotei h (fig. 4). Prin integrarea primei ecuații din relația (4) între limitele h_0 și h_r (limite cărora le corespund tensiunile aplicate U_0 și U_m) și ținînd seama că pentru $h \leqslant h_0$ nu mai există flacără (fig. 3), se obține:

$$|U_0 - U_m| = U_{frm} \tag{5}$$

Integrînd aceeași ecuație (4) între limitele h și h_r (cărora le corespund tensiunile U și U_m, respectiv (U_{fr} și U_{frm}), rezultă:

$$|U - U_m| = U_{fr} - U_{frm} \tag{6}$$

sau, ținînd seamă și de realația (5):

$$U_{fr} = U + U_0 - 2U_m \tag{7}$$

Corespunzător înălțimii h a sondei, grosimea zonei de reacție este x_0 și, apreciind că circuitul electric de intensitate I se închide numai prin zona de reacție, prin secțiunea 2 a x_0 (a este diametrul sondei), căderea de potențial în zona de reacție este:

$$U_{fr} = R_{fr} \cdot I = \rho_{fr} \frac{d}{2ax} I \tag{8}$$

Rezistența specifică a flăcării ρ_{fr} se poate calcula cu ajutorul relației:

$$\rho_{fr} \simeq \frac{1}{n_{r\_} e k_{\_}} \tag{9}$$

în care:

$n_{r\_}$ este densitatea de ioni negativi;
e — sarcina electronului;
$k_{\_}$ — mobilitatea electronului.

Folosind relația (7) pentru căderea de potențial în zona de reacție și ținînd seamă de ecuațiile (8) și (9), densitatea de ioni negativi corecpunzătoare unei înălțimi h a sondei este:

$$n_{r\_} = \frac{Id}{2ae\, k_{\_}\, x_0 (U + U_0 - 2U_m)} \tag{10}$$

Din considerații teoretice și experimentale asupra vitezei de ardere [4], rezultă:

$$V_0 x_0 = 0{,}96 \times 10^{-2} \sqrt{T_m} \tag{11}$$

în care:

V_0 este viteza amestecului combustibil în zona de reacție, corespunzătoare temperaturii inițiale T_0;
T_m — temperatura medie a flăcării $T_m = T_0 + 0{,}74 (T_f - T_0)$;
T_f — temperatura zonei de reacție.

În final, densitatea de ioni negativi din zona de reacție, pentru înălțimea h a sondei, este:

$$n_{r\_} = \frac{10^2}{2 \times 0{,}96\, a} \cdot \frac{1}{e k_{\_} l L} \cdot \frac{IdD_0}{\sqrt{T_m}\,(U + U_0 - 2U_m)} \left[\frac{1}{\text{cm}^3}\right] \tag{12}$$

în care:

D_0 este debitul de amestec combustibil proaspăt;
U — tensiunea aplicată pentru realizarea în circuit a intensității curentului I;
l — lungimea conturului zonei de reacție;
L — lungimea totală a flăcării;
d — distanța la care se găsește sonda față de electrodul lateral.

Pentru calculul densității de sarcini negative $n_{r\_}$ din zona de reacție, se determină experimental forma de variație a tensiunii aplicate în funcție de înălțimea sondei h, pentru o valoare constantă a intensității curentului I (fig. 4). Cu ajutorul unei fotografii de profil al zonei de reacție (fig. 2), se stabilesc valorile pentru 1, h_r și h_0, iar din reprezentarea grafică $U = f(h)$ se obțin valorile U_0 și U_m.

Conductivitatea electrică a acestei zone este:

$$\sigma_r = n_{r\_}\, ek = \\ = \frac{10^2}{2\times 0{,}96\, a}\,\frac{1}{IL}\,\frac{IdD_0}{\sqrt{T_m}\,(U + U_0 - 2U_m)}\left[\frac{1}{\Omega\ \mathrm{cm}}\right] \quad (13)$$

În domeniul gazelor de ardere, pentru o înălțime $h > h_r$, căderea de potențial între electrod și sondă are o expresie identică cu relația (1), iar derivatele parțiale $\frac{\partial U}{\partial h}$ și $\frac{\partial U_f}{\partial h}$ (pentru d, D_0, I — constante) rămîn constante, datorită omogenității caracteristicilor fizice și chimice ale gazelor de ardere din avalul zonei de reacție (fig. 4);

$$\frac{\partial U}{\partial h} = \frac{\partial U_f}{\partial h} = \mathrm{tg}\,\beta \quad (14)$$

Prin integrarea ecuației (14) între limitele h_r și h, rezultă:

$$U_f - U_{frm} = (h - h_r)\,\mathrm{tg}\,\beta \quad (15)$$

sau, folosind și expresia (5), căderea de potențial U_f în zona gazelor de ardere, devine:

$$U_f = (h - h_r)\,\mathrm{tg}\,\beta + U_0 - U_m \quad (16)$$

Secțiunea prin care se închide circuitul este necunoscută, din care motiv se va considera a, b, în care a este diametrul sondei, iar b o mărime geometrică, cu dimensiunea lungime, care urmează a se determina.

Deci, densitatea de ioni negativi în această zonă de gaze arse este:

$$n_{g\_} = \frac{Id}{ek_{\_}\, ab\,[(h - h_r)\,\mathrm{tg}\,\beta + U_0 - U_m]}\left[\frac{1}{\mathrm{cm}^3}\right] \quad (17)$$

Valoarea constantei b se determină prin identificarea relației (17), aplicată pentru cazul $h = h_r$, cu relația (10), în care se înlocuiește $U = U_m$. Astfel se obține $b = 2\,x_{om}$, unde x_{om} este grosimea zonei de reacție a flăcării corespunzătoare înălțimii maxime h_r.

Expresia conductivității pentru această zonă este:

$$\sigma_g = \frac{Id}{ab\,[(h - h_r)\,\mathrm{tg}\,\beta + U_0 - U_m]}\left[\frac{1}{\Omega\ \mathrm{cm}}\right] \quad (18)$$

în care tg β este panta curbei $U = f(h)$, pentru $h > h_r$, și care se determină grafic.

Rezultatele experimentale

Metoda prezentată s-a utilizat pentru determinarea dependenței conductivității electrice în funcție de înălțimea h, măsurată de la baza arzătorului, pentru flăcări CH_4 — aer al căror coeficient de exces de aer λ a variat între 0,985 și 1,11.

Pentru mărirea conductivității electrice a zonei de reacție și, în special, a gazelor arse din vecinătatea acestei zone, s-au introdus în flacără diferite cantități de aditiv (potasiu) [7] a căror influență este prezentată în tabela 1, figurile 4 și 5.

Valorile conductivității pentru flăcările CH_4 — aer, $\lambda = 1{,}025$ sînt prezentate în figura 5. Din reprezentarea grafică rezultă influența importantă a coeficientului de recombinare asupra valorilor conductivității electrice ale flăcărilor neînsămînțate. În cazul

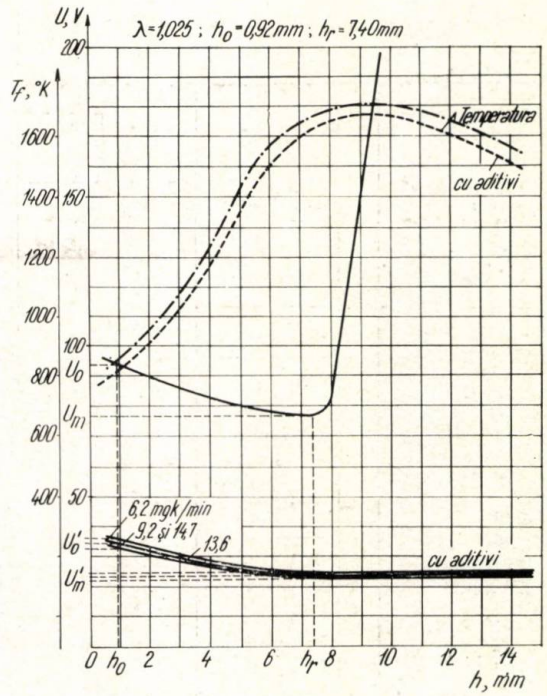


Fig. 4.

flăcărilor însămînțate, procentul optim de potasiu — folosit drept aditiv — este în jurul valorii de 0,1644%, conductivitatea în zona de reacție crescînd de circa 1,65 ori.

Influența procesului de chimi-ionizare apare mai vizibilă pentru flăcările însămînțate, manifestîndu-se cu precădere în zona gazelor arse, unde conductivitatea rămîne la o valoare apropiată de conductivitatea maximă atinsă în zona de reacție. Rezultatele experimentale obținute arată că pe măsură ce coeficientul de exces de aer crește, scade influența procesului suplimentar de chimi-ionizare determinat de introducerea aditivilor. Astfel, pentru un coeficient de exces

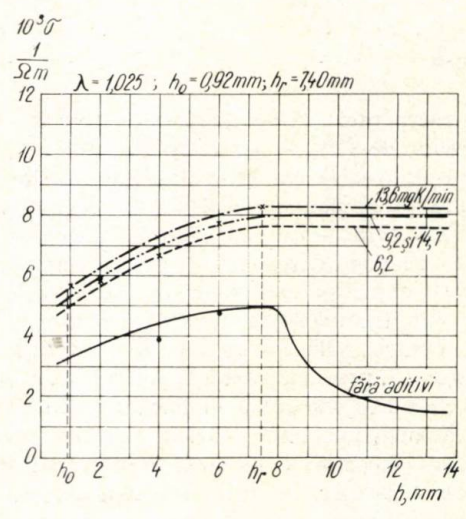


Fig. 5.

Tabela 1

			h [mm]							
			h_0	2	4	6	h_r	8	10	12
	fără aditivi	$10^3\ \sigma\left[\frac{1}{\Omega m}\right]$	3,00	3,77	4,15	4,91	5,0		1,428	0,836
$\lambda = 0{,}985$ 71,3% N_2 $h_0 = 1{,}04$ mm $h_r = 7{,}8$ mm	cu aditivi 6,2 $\frac{mg\ K}{min}$	$10^3\ \sigma$,,	10,50	10,23	11,25	12,20	13,6		13,45	13,30
	cu aditivi 9,2 ,,	$10^3\ \sigma$,,	7,55	8,05	8,27	9,47	10,20		10,20	10,10
	cu aditivi 14,7 ,,	$10^3\ \sigma$,,	5,17	5,30	5,70	6,24	6,95		6,92	6,91
	cu aditivi 17,0 ,,	$10^3\ \sigma$,,	4,81	4,99	5,30	6,10	6,52		6,54	6,54
	fără aditivi	$10^3\ \sigma$,,	3,40	3,67	4,41	4,70	5,00		2,32	1,63
$\lambda = 1{,}025$ 71,7% N_2 $h_0 = 0{,}92$ mm $h_r = 7{,}4$ mm	cu aditivi 6,2 $\frac{mg\ K}{min}$	$10^3\ \sigma$,,	5,16	5,28	6,24	7,44	7,54	7,53	7,54	7,55
	cu aditivi 9,2 ,,	$10^3\ \sigma$,,	5,45	5,46	6,45	7,51	7,95	7,90	7,93	7,94
	cu aditivi 13,6 ,,	$10^3\ \sigma$,,	5,66	5,85	6,72	7,70	8,27	8,23	8,19	8,24
	cu aditivi 14,7 ,,	$10^3\ \sigma$,,	5,45	5,46	6,45	7,52	7,96	7,95	7,93	7,94
	fără aditivi	$10^3\ \sigma$,,	4,09	4,89	5,49	6,05	6,11	1,95	0,918	0,602
$\lambda = 1{,}11$ 72,25% N_2 $h_0 = 0{,}82$ mm $h_r = 6{,}8$ mm	cu aditivi 6,2 $\frac{mg\ K}{mm}$	$10^3\ \sigma$,,	4,22	4,84	5,68	6,10	6,20	6,19	6,18	6,20
	cu aditivi 9,2 ,,	$10^3\ \sigma$,,	4,70	5,46	6,49	6,66	6,85	6,88	6,875	6,85
	cu aditivi 14,7 ,,	$10^3\ \sigma$,,	5,12	5,97	7,27	7,59	7,49	7,45	7,47	7,46

de aer $\lambda = 0{,}985$, prin introducerea aditivilor conductivitatea crește de circa 2,72 ori, în zona de reacție atingînd valoarea maximă de $13{,}6 \times 10^{-3}\ \frac{1}{\Omega m}$, iar pentru $\lambda = 1{,}11$ creșterea este de numai 1,015 ori și atinge valoarea maximă de $6{,}2 \times 10^{-3}\ \frac{1}{\Omega m}$.

Concluzii

Lucrarea prezintă valorile conductivității electrice a flăcărilor de CH_4 — aer cu și fără aditivi, valorile obținute fiind ceva mai ridicate decît cele indicate în literatură [5, 6] pentru flăcările fără aditivi. Aceasta se explică prin faptul că metoda conductimetrică, utilizată cel mai adesea pentru determinarea conductivității, trebuie să asigure o rezistență a zonei de reacție, care trebuie să fie superioară rezistenței suprafeței de contact a flăcării cu anodul și catodul; acestea se realizează prin mărirea considerabilă a distanței dintre electrozii introduși în flacără, ceea ce favorizează introducerea unor erori în aprecierea valorilor mobilității electronilor. Precizia de indicare a valorilor conductivității electrice prin folosirea acestei metode depinde de dimensiunile sondei, de aparatura folosită pentru măsurarea mărimilor electrice, de posibilitatea de apreciere cu ajutorul unei fotograme a lungimii zonei de reacție, precum și de precizia determinări pantei curbelor $U = f(h)$. Pentru zona gazelor arse, precizia de măsurare se îmbunătățește considerabil (menținîndu-se în limita 4%), datorită caracteristicii liniare $U = f(h)$.

Cu ajutorul metodei prezentate se arată că în lungul zonei de reacție conductivitatea nu este constantă, iar forma de variație a conductivității în zona gazelor de ardere poate fi utilizată pentru determinarea valorii coeficientului de recombinare.

Rezultatele obținute în cadrul acestei lucrări au rolul de a furniza datele preliminare necesare pentru realizarea unor instalații de control și supraveghere a flăcării în arzătoare pentru combustibili gazoși. Concluziile permit aprecierea poziției sondei de ionizare, din instalația de supraveghere, în raport cu temperatura maximă admisibilă pentru sondă și sensibilitatea acesteia.

Bibliografie

1. Poncelet, T. și van Tiggelen, A. În: Bull. Soc. Chim. Belg. **67**, 1958, p. 49.
2. Poncelet, J., Berendsen, R. și van Tiggelen, A. Seventh Symposium on Combustion, 1958, p. 256.
3. Wilson, H. A. Phys. Review, 1931.
4. Van Wonterghem, J. și van Tiggelen, A. În: Bull. Soc. Chim. Belg. **63**, 1954, p. 235.
5. Van Tiggelen, A. și Feugier, A. În: Rev. Inst. Français du Pétrole, **20**, nr. 7–8, 1965, p. 1 135.
6. Van Tiggelen, A. Ionization Phenomena in Flames, Progress in Astronautics and Aeronautics, **12**, 1963, p. 165.
7. Dănescu, A. și Marinescu, M. În: Bul. Inst. politehnic „Gh. Gheorghiu-Dej", nr. 6, 1970.

L. Filipescu

OBȚINEREA FOSFATULUI MONOPOTASIC PRIN PROCEDEUL SOLVAY—MODIFICAT

Fosfatul monopotasic este un îngrășământ cu conținut ridicat în substanță activă. Folosirea lui este restrînsă, datorită prețului de cost relativ ridicat. În vederea obținerii unui produs ieftin, a fost preconizată o serie de procedee, în care clorura de potasiu înlocuiește hidroxidul sau carbonatul de potasiu, materii prime costisitoare, utilizate în procedeul clasic [1,2].

Transformarea directă a clorurii de potasiu în fosfat monopotasic conform reacției:

$$KCl + H_3PO_4 \rightarrow KH_2PO_4 + HCl \qquad (1)$$

s-a dovedit a fi dificilă, deoarece eliminarea acidului clorhidric din masa de reacție are loc la temperatură ridicată, produsul final fiind un amestec de metafosfat și ortofosfat, impurificat cu clorura de potasiu, rămasă netransformată. Materia primă cu fosfor poate fi acidul fosforic de extracție [3—10], pentoxidul de fosfor gazos sau fosforul lichid, ars direct în reactor [11—19].

Pe lîngă faptul că produsul de reacție este impur, procedeul mai prezintă și dezavantajul unor condiții grele de lucru.

Procesul poate fi condus și la temperatură mai joasă (120—140°C), antrenînd acidul clorhidric cu vapori de apă. În acest caz, aproximativ 30% din cantitatea de clorură de potasiu rămîne netransformată. Fosfatul monopotasic se separă din soluție prin precipitare cu alcooli alifatici [20].

Rezultate satisfăcătoare au fost obținute și prin procedeul distilării extractive a acidului clorhidric format în urma reacției (1). Eliminarea acidului clorhidric se realizează cu solvenți organici avînd punctul de fierbere mai ridicat decît punctul de fierbere al azeotropului apă—acid clorhidric și mai scăzut decît 180°C, temperatură la care începe reacția de formare a polifosfaților de potasiu. Natura solventului nu joacă un rol esențial, putînd fi utilizați cu rezultate bune solvenți din clasele: hidrocarburi alifatice, hidrocarburi clorurate, esteri alifatici etc. [22—24].

Mai rațională pare a fi utilizarea solvenților organici folosiți la purificarea acidului fosforic prin extracție lichid—lichid [24—26]. Totuși, randamente ridicate se obțin la rapoarte H_3PO_4/KCl situate în jurul valorii 2/1, deci produsul final conține și excesul de acid fosforic de care trebuie separat ulterior.

Un produs de calitate superioară se obține prin atacul fosforitei naturale cu un amestec de acid sulfuric și acid fosforic în prezența clorurii de potasiu [27], sau prin atacul fosforitei cu acid azotic în prezența sulfatului de potasiu [28—30], după care sulfatul de calciu se separă prin filtrare, iar din soluția obținută, concentrată în continuare, cristalizează fosfatul monopotasic. În condiții similare se poate obține fosfatul monopotasic din superfosfat și sulfat de potasiu [31].

Fosfatul monopotasic poate fi obținut și prin reacții de dublu schimb *:

$$KCl + NH_4H_2PO_4 \rightleftarrows KH_2PO_4 + NH_4Cl \qquad (2)$$

$$KCl + NaH_2PO_4 \rightleftarrows KH_2PO_4 + NaCl \qquad (3)$$

$$KNO_3 + NH_4H_2PO_4 \rightleftarrows KH_2PO_4 + NH_4NO_3 \qquad (4)$$

Deși randamentul reacției (2) este mare, separarea fosfatului monopotasic nu poate fi realizată, deoarece KH_2PO_4 și NH_4Cl formează o serie neîntreruptă de cristale mixte [1,32]. Randamente ridicate se obțin și în procesele descrise de reacțiile (3) [33—37] și (4) [38—41], însă atît NaH_2PO_4, cît și KNO_3 sînt produse cu preț de cost ridicat.

Un procedeu recent** propune obținerea fosfatului monopotasic din clorură de potasiu și acid fosforic, în prezența unei amine alifatice care este recirculată după regenerare [42]. Se obține un produs de puritate ridicată, înlăturîndu-se inconvenientul folosirii unor materii prime scumpe.

În general, se obțin randamente ridicate de cristalizare a fosfatului monopotasic, indiferent de amina utilizată ca transportor al ionilor $H_2PO_4^-$, însă în ceea ce privește regenerarea aminei, dau satisfacție aminele cu punct de fierbere mai mic decît 100°C și, în special, izopropilamina [43] și trietilamina [44].

În lucrarea [45] a fost studiat echilibrul în sistemul pseudocuaternar $K^+ — (C_2H_5)_3\ NH^+ — H_2PO_4^- — Cl^- — H_2O$, rezultat în urma reacției:

$$KCl + H_3PO_4 + (C_2H_5)_3N + n\,H_2O \rightleftarrows KH_2PO_4 + (C_2H_5)_3\,NH\cdot Cl + n\,H_2O \qquad (5)$$

arătîndu-se că fosfatul monopotasic și clorura de trietilamoniu formează „perechea stabilă" de săruri a sistemului reciproc și că din suprafața cîmpurilor de cristalizare cea mai mare parte revine fosfatului monopotasic, fapt care dovedește posibilitatea obținerii unor coeficienți ridicați de utilizare a potasiului*** și aminei.

Pe baza diagramelor de echilibru al sistemului pseudocuaternar $K^+ — (C_2H_5)_3\ NH^+ — H_2PO_4^- — Cl^- — H_2O$, în prezenta lucrare s-a analizat modul în care raportul reactanților, concentrația lor și temperatura de lucru influențează randamentul de cristalizare a fosfatului monopotasic.

---

* Procedeul Solvay clasic.

** Procedeul Solvay modificat.

*** Coeficientul de utilizare al potasiului este egal cu randamentul de cristalizare al fosfatului monopotasic (și egal cu coeficientul de utilizare al P_2O_5).

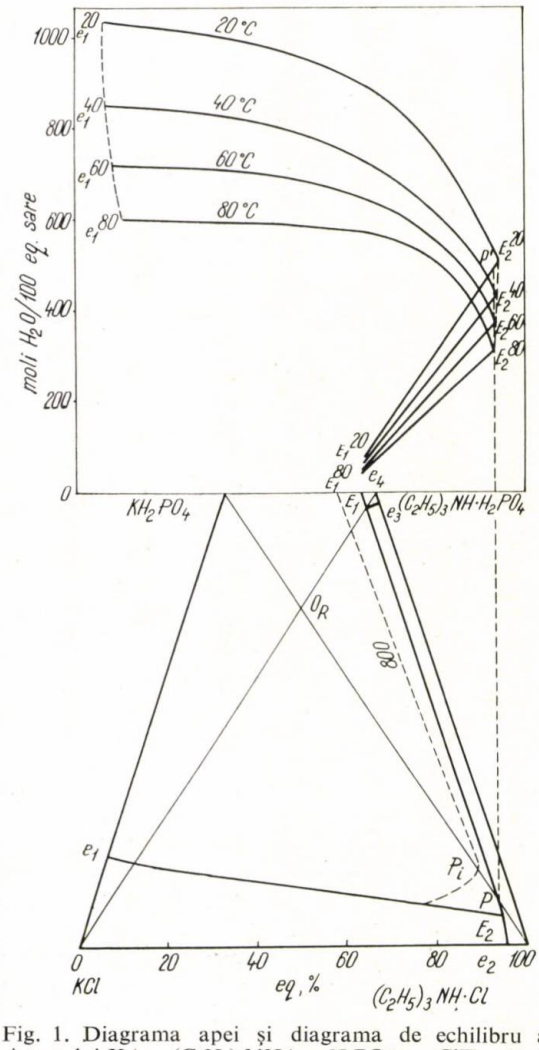


Fig. 1. Diagrama apei și diagrama de echilibru a sistemului $K^+ — (C_2H_5)_3NH^+ — H_2PO_4^- — Cl^- — H_2O$ la 20°C.

1. **Raportul molar $(C_2H_5)_3$ NH·H_2PO_4/KCl.** În condiții izoterme, coeficientul de utilizare a potasiului și a trietilaminei variază în funcție de raportul molar $(C_2H_5)_3$ NH · H_2PO_4/KCl. Metoda de calcul al coeficienților de utilizare a fost arătată în lucrarea [46]. Pentru exemplificare, în figura 1 a fost trasat segmentul O_R — P, de-a lungul căruia are loc cristalizarea fosfatului monopotasic pentru un raport molar $(C_2H_5)_3$. NH·H_2PO_4/KCl egal cu 1/1, la temperatura de 20°C. Punctul O_R definește raportul molar $(C_2H_5)_3$. NH·H_2PO_4/KCl pe diagonala KCl — $(C_2H_5)_3$ NH· ·H_2PO_4, iar P este punctul figurativ al soluției-mume din care a cristalizat fosfatul monopotasic format (la echilibru).

Cunoscînd poziția punctului P, se pot calcula coeficienții de utilizare teoretici cu ajutorul relațiilor:

$$\eta_K = \frac{[Cl^-] - [K^+]}{[Cl^-]} = \frac{[(C_2H_5)_3NH^+] - \frac{1}{3}[PO_4^{3-}]}{[Cl^-]} \quad (6)$$

$$\eta_{TEA} = \frac{[(C_2H_5)_3NH^+] - \frac{1}{3}[PO_4^{3-}]}{[(C_2H_5)_3NH^+]} = \eta_K \frac{[Cl^-]}{[(C_2H_5)_3NH^+]} \quad (7)$$

în care $[K^+]$, $[PO_4^{3-}]$, etc., reprezintă compoziția sării uscate în punctul P (exprimată în % eq.).

În tabela 1 sînt prezentate valorile celor doi coeficienți pentru rapoarte molare R cuprinse între 0,8 și 1,2. Din tabela 1 reiese că rapoartele optime, pentru care se obțin coeficienții maximi de utilizare ai potasiului și trietilaminei, sînt situate în jurul valorii 1/1. Punctele figurative ale soluțiilor-mume din care fosfatul monopotasic cristalizează cu randamente maxime se găsesc pe curbele E_1E_2 și E_2E_1, în jurul punctului monovariant E_2 (fig. 1).

2. **Concentrația acidului fosforic.** Pentru a pune în evidență variația randamentului de cristalizare a fosfatului monopotasic, în funcție de concentrația acidului fosforic, în cîmpul de cristalizare a fosfatului monopotasic, au fost trasate izohidrele sistemului pseudocuaternar $K^+ — (C_2H_5)_3NH^+ — — H_2PO_4^- — Cl^- — H_2O$ [45]. O izohidră reprezintă toate soluțiile aflate în echilibru cu o singură fază solidă (în cazul de față fosfatul monopotasic), care conțin 100 echivalenți săruri dizolvate într-o cantitate fixă de apă. O astfel de soluție-mumă se obține atunci cînd în sistem apare o cantitate de apă mai mare decît cea indicată de diagrama apei din figura 1 (concentrația reactanților este mai mică decît concentrația optimă).

Randamentul de cristalizare a fosfatului monopotasic se calculează cu relația (6), în care se introduc concentrațiile ionice ale soluției reprezentate de punctul de intersecție a izohidrei cu dreapta de-a lungul căreia are loc procesul de cristalizare pentru un raport molar $(C_2H_5)_3NH \cdot H_2PO_4$/KCl dat. În figura 1 a fost reprezentată izohidra $M = 800$ și dreapta $O_R — P$ definind raportul molar $(C_2H_5)_3$ NH · H_2PO_4/KCl, R = 1/1. Pentru calcularea randamentului s-a introdus în relația (6) concentrațiile ionice ale soluției figurate în diagramă prin punctul P_i.

Pentru a se calcula concentrația inițială a acidului fosforic în cazul general, se notează:

η — randamentul de cristalizare a fosfatului monopotasic (fracțiuni de unitate);
R — raportul inițial $(C_2H_5)_3NH \cdot H_2PO_4$/KCl, mol/mol;
M — numărul apei, (moli H_2O/100 eq. sare);
c — concentrația inițială a acidului fosforic, % gr.

Dacă 1 mol KCl reacționează cu R moli H_3PO_4 de concentrație c în prezența a R moli $(C_2H_5)_3N$, randamentul reacției fiind η, soluția-mumă din care a cristalizat fosfatul monopotasic conține:

K^+	1	— η echivalenți
$(C_2H_5)_3NH^+$	R	echivalenți
H^+	2 (R — η)	echivalenți
Total	1 + 3 R — 3η	echivalenți

După cristalizarea fosfatului monopotasic, concentrația sărurilor în soluția-mumă este M (valoarea lui M se citește pe izohidra pentru care s-a calculat η sau pe diagrama apei pentru punctele situate pe curbele de echilibru e_1E_2 sau E_2E_1). Corelînd parametrii R și M cu concentrația indicată a acidului fosforic c, se obține relația:

$$c = \frac{98\ R}{98\ R + (1 + 3R - 3\eta)\frac{18\ M}{100}} \quad (8)$$

Rezultă că pentru un raport molar R și o poziție a punctului P_i caracterizat prin numărul apei M, concentrația inițială a acidului fosforic c poate fi determinată direct cu ajutorul diagramei de echilibru al sistemului $K^+ — (C_2H_5)_3NH^+ — H_2PO_4^- — Cl^- — H_2O$.

Deplasarea punctului P_i de-a lungul segmentului $O_R P$ permite stabilirea curbei de variație a randamentului de cristalizare a fosfatului monopotasic în funcție de concentrația inițială a acidului fosforic pentru raportul molar amină/clorură de potasiu egal cu 1/1.

În figura 2 au fost trasate curbele η în funcție de concentrația inițială a acidului fosforic la temperatură de 20, 40, 60, 80°C, pentru raportul molar $(C_2H_5)_3NH \cdot H_2PO_4/KCl$ egal cu 1/1. Curba *1* reprezintă „curba-limită" pentru raportul molar $R = 1/1$, iar curba *2* — „curba-limită" * trasată pentru rapoartele molare corespunzătoare punctelor monovariante E_2.

3. **Temperatura.** În ceea ce privește randamentele de cristalizare a fosfatului monopotasic, temperatura nu joacă un rol esențial. Aceasta se datorește, în special, faptului că solubilitatea celor patru săruri ale sistemului variază cu temperatura în aceeași proporție, poziția curbelor de echilibru modificîndu-se puțin la variația temperaturii (tabela 1).

De asemenea, compoziția ionică a sării uscate în punctele e_2, e_3, e_4, E_2 și E_1 nu variază sensibil la schimbarea temperaturii. Se observă, însă, că pentru a păstra randamente ridicate de cristalizare și la temperatură ridicată este necesară o mărire apreciabilă a concentrației inițiale a acidului fosforic (fig. 2).

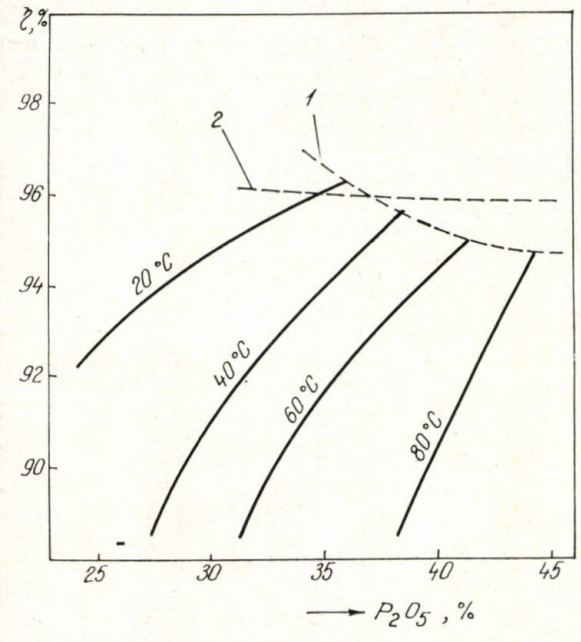


Fig. 2. Variația randamentului de cristalizare a fosfatului monopotasic în funcție de concentrația inițială a acidului fosforic.

* Curbele $\eta — c$ nu mai au sens dincolo de curbele-limită *1* și *2*, deoarece punctele figurative ale soluțiilor-mumă s-ar situa în cîmpul de cristalizare a clorurii de potasiu sau a clorurii de trietilamoniu (fig. 1).

Tabela 1

COEFICIENȚII DE UTILIZARE A POTASIULUI ȘI A TRIETILAMINEI

t, °C	Raport molar, $R = \frac{(C_2H_5)_3N}{KCl}$	η_{K^+}, %	$\eta_{(C_2H_5)_3NH^+}$, %	M, moli H_2O / 100 eq. sare
20	0,071	0,0	0,0	—
20	0,800	72,2	96,5	—
20	0,900	88,0	97,3	—
20	0,974 ($R_{E_2}^{20}$)	96,0	97,8	511,6
20	1,000	96,3	96,3	497,0
20	1,100	94,7	85,3	—
20	1,200	93,6	77,1	—
20	10,771	0,0	0,0	—
40	0,081	0,0	0,0	—
40	0,900	87,9	96,8	—
40	0,976 ($R_{E_2}^{40}$)	95,9	97,5	437,5
40	1,000	95,6	95,6	418,0
40	1,100	94,4	85,5	—
40	1,200	93,2	77,5	—
40	9,050	0,0	0,0	—
60	0,097	0,0	0,0	—
60	0,800	75,7	95,0	—
60	0,900	87,4	95,5	—
60	0,979 ($R_{E_2}^{60}$)	95,9	97,3	374,9
60	1,000	95,0	95,0	352,0
60	1,100	93,8	85,7	—
60	1,200	92,4	77,5	—
60	8,310	0,0	0,0	—
80	0,127	0,0	0,0	—
80	0,800	74,8	94,0	—
80	0,900	86,1	95,8	—
80	0,982 ($R_{E_2}^{80}$)	95,9	97,2	315,3
80	1,000	94,8	94,8	300,0
80	1,100	94,0	85,9	—
80	1,200	92,6	77,5	—
80	8,240	0,0	0,0	—

Această indicație prezintă o importanță deosebită în alegerea modului de conducere a reacției (5), și anume, reacția propriu-zisă poate fi condusă la o temperatură ridicată (concentrații mici ale reactanților, viteză mare de reacție), iar cristalizarea, la o temperatură scăzută, pentru a se obține cristale ușor filtrabile și randamente ridicate.

Concluzii

Studiul echilibrului în sistemul pseudocuaternar $K^+—(C_2H_5)_3NH^+—H_2PO_4^-—Cl^-—H_2O$ a relevat posibilitatea folosirii trietilaminei ca transportor al ionului $H_2PO_4^-$ în procesul de obținere a fosfatului monopotasic din clorură de potasiu și acid fosforic. Pe baza diagramelor de echilibru și a relațiilor generale de calcul, a fost precizat rolul pe care raportul molar amină/clorură de potasiu, concentrația acidului fosforic și temperatura îl joacă în procesul de obținere a fosfatului monopotasic prin procedeul Solvay-modificat. Comparativ cu celelalte procedee de obținere, noul procedeu prezintă avantajul transformării unor materii prime ieftine — clorura de potasiu — într-un produs de puritate ridicată — fosfatul monopotasic —, cu randamente ridicate.

Bibliografie

1. Pozin, M. E. Tehnologia sărurilor minerale, Ed. tehnică, București, 1953, p. 413.
2. Moldovan, I. și Chivu, Gh. Tehnologia îngrășămintelor minerale, **II**, Ed. tehnică, București. p. 348.
3. Pascal, P. Nouveau Traité de chimie minerale, **6**, 1965, p. 869.
4. Soklakov, A. I., Cerepanova, A. S., Grișina, I. A. și Popova, E. M. Issledovania po himi i itehnologhii udobrenii pestițidov solei, Nauka, Moskova, 1966, p. 157.
5. Volfkovici, S. I., Likov, M. V., Cerepanova, A. S., Kriukov, G. V., Polievkteva, E. G. și Doronin, V. V. În: Zh. Prikl. Khim. **39**, 1966, p. 3.
6. Geiersberger, K. Brevet german 1059893, 25 iun. 1959.
7. Geiersberger, K., Tesche, K. și Repsdorph, I. (Chemische Fabrik Kalk G.m.b.H) Brevet german 1059894, 25 iun., 1959.
8. Geiersberger, K., Tesche, K. și Repsdorph, I. (Chemische Fabrik. Kalk G.m.b.H.) Brevet german 1288079, 30 ian. 1969.
9. Leroy, A., Gijsemans, L., Peerts, F., Hulot, G., Martin, S. și Andrieu, J. R. (Produits Chimique du Limbourg and Societé d'Etudes Chimiques pour l'industrie et l'Agriculture) Brevet francez 1377348, 6 nov. 1964.
10. Gloss, G. H. (International Minerals Chemical Corporation) Brevet S.U.A. 2874027, 17 febr., 1959, cf. C. A. 53, 10679 e.
11. * * * Knapsack Aktiengesellschaft, Brevet britanic 1035971, 13 iul. 1966.
12. * * * Knapsack Aktiengesellschaft, Brevet britanic, 1035972, 13 iul. 1966.
13. * * * Knapsack Aktiengesellschaft, Brevet britanic 1044226, 28 sept. 1966.
14. Blaser, B. și Worms, K. H. (Henkel and Cie. G.m.b.H.) Ger. 1022195, 12 ian., 1958, cf. C.A. **54**, 8003 b.
15. Knappsack-Griesheim A. G., Brevet francez 1380370, 27 ian., 1964.
16. Alexander, J. R. (Monsato Chemical Co.) U.S. 2792284, 1957, mai, 14, cf., C.A. 51, 13331 d.
17. Alexander, J. R. și Metcaff, J. S. (Monsato Chemical Co) U.S. 2792285, 1957, mai, 14, cf. C.A. 51, 13331 d.
18. Lobdell, A. J. (Monsato Chemical Co.) U.S. 2982611, 1961, mai, 2, cf. C.A. 55, 18034 i.
19. Chemische Fabrik Budenheim A. G., Brit. 742616, 1955, dec., **30**, cf. C.A. 50, 12416 c.
20. Menzer, W. și Friebe, W. (Kali-Chemie A.G.) Ger. 1102711, 1960, iunie, 29.
21. Baniel, A. și Blumberg, R. (Makhtsavei Israel) Brit. 806970, 1959, ian., 7, cf. C.A. **53**, 10679 a.
22. Baniel, A. și Blumberg, R. (Makhtsavei Israel) Brit. 807057, 1959, ian., 7, cf. C.A. **53**, 10679 a.
23. Israel Mining Industries Institute for Research and Development, Brit. 1080661, 1967, aug., 23.
24. Baniel, A. și Blumberg, R. Chim. Ind. (Paris) **78**, 1957, p. 327.
25. Abe, T. și Moriyama, T. Asahi Garasu Kekyu Hokoku 13, 1963, p. 117 cf. C.A. 60, 11600 g.
26. Li-Tia-Sir și Shokin I. N., Tr. Mosk. Khim. Tehnol. Inst. **47**, 1964, p. 75.
27. * * * Knapsack Aktiengesellschaft, Brit. 1010172, 1962, martie, **22**.
28. Ley, H. și Roesner, G. (Metallgesellschaft A.G.) Brit. 710575. 1954, iunie, 16, cf. C.A. **49**, 4218 c.
29. Stamicarbon, N. V. Dutch Limited Liability Company Brit. 1038244, martie, **12**, 1965.
30. Stamicarbon, N. V. Dutch Limited Liability Company Brit. 1082395, 1967, sept., 6.
31. Terescenco, L. I., Orekov, I. I., Lastocikin, I. V. și Sokolova, A.D. Izv. Vișșih. Uceb Zaved., Khim i Tekhnol. **10**, 1967, p. 1 236.
32. Zvorîkin, A. I. și Perelman, F. M., Zhur. Neorg. Khim. **1**, 1956, p. 1 523.
33. Merlub-Sobel, M. (Horizons Inc., Princeton, New-Jersey) U.S. 2824.785, 1958, feb., 25, cf. C.A. 52, 8481 h.
34. Merlub-Sobel, M. (Horizons Inc., Princeton, New-Jersey) U.S. 2824786, 1958, febr., **25**, cf. C.A. 52, 8481 h.
35. Sawhil, D. (Olin Mathieson Chem. Corp.) U.S. 3062620, 1962,, nov. 6.
36. Brunisholz, G. și Bodmer, M., Helv. Chim. Acta, **47**, 1963 p. 2 566.
37. Brunisholz, G. și Bodmer, M., Helv. Chim. Acta, **47**, 1963, p. 2 575.
38. Bergman, A. G. și Sahparonov, M. I., Izv. Sekt. Fiz. Khim. Anal., Inst. Obsh. Neorg. Khim. Akad. Nauk. SSSR 21, 1952, p. 331.
39. Zenin, S. E., Fiz. – Khim. Analiz., Akad. Nauk SSSR, Sibirsk. Otd. Inst. Neorg. Khim. Tr. Yubileinoi Konf. Novosibirsk 1960, p. 125, (Pub. 1963).
40. Morgolis, F. G. și Glazova, T. V., Issledovania po himii i tehnologhii udobrenii pestițidov solei, Nauka, Moskva, 1966 , p. 82.
41. Soklakov, A. I., Vasilenko, N. A., Pavlidis, A. M. și Portnova, I. L., Issledovania po himii i tehnologhii udobrenii pestițidov solei, Nauka, Moskva, 1966, p. 91.
42. Onoda Cement Company, Limited, Fr. 1362950, 1963, iulie, 12.
43. Jarzebowska Fredowicz, S. Chemik, **22**, 1969, p. 373.
44. Filipescu, L., Rev. de Chimie (București) **22**, 1971, p. 9.
45. Filipescu, L., Rev. de Chimie (București), **22**, 1971, p. 533.
46. Filipescu, L. și Pincovschi, E., Rev. Roum. de Chimie **16**, 1971, p. 705.

Fl. Oprea și D. Taloi

CONSIDERAȚII PRIVIND TERMODINAMICA DEZANTIMONIERII PLUMBULUI

În ultimele decenii s-au obținut progrese importante, atît în ceea ce privește metodele de obținere a metalelor neferoase din materii prime — minereuri, concentrate sau alte subproduse —, cît și în perfecționarea tehnologiilor de rafinare a metalelor brute.

Rafinarea oxidantă se realizează în scopul obținerii unor metale cu proprietăți remarcabile din punct de vedere fizic, chimic și mecanic. În timpul procesului, care are la bază rafinarea oxidantă a metalului brut, elementele însoțitoare, impuritățile cu afinități mai mari față de oxigen decît metalul supus rafinării, se oxidează și se elimină din baia metalică.

Pînă în prezent, o serie de lucrări efectuate în domeniul rafinării plumbului s-au axat, în special, pe studiul proceselor (decuprare, dezargintare) realizate la temperaturi relativ joase și care se pot desfășura fără prea mari greutăți [1—3]. În unele cazuri, interpretarea reacțiilor chimice s-a făcut mai mult calitativ, pe baza principiilor generale de chimie fizică, [1, 2], luîndu-se în considerare afinitățile metalelor față de anumiți agenți.

În ultimul timp, în literatura de specialitate a apărut o serie de lucrări [5—7] referitoare la studiul echilibrelor metal-zgură în sistemele Pb—PbO—Sb_2O_3 și Pb—PbO—As_2O_3; pe aceeași linie se încadrează și prezenta lucrare, care își propune drept scop stabilirea unor ecuații pentru calculul coeficienților de activitate — γ_{PbO} și $\gamma_{Sb_2O_3}$ —, precum și a entalpiei libere de exces ΔG_E.

Calcule și interpretarea rezultatelor

Reacția de bază care are loc în timpul procesului de dezantimoniere și în urma căreia stibiul se oxidează și trece în zgură poate fi considerată a fi de forma:

$$2Sb_{[1\%\ \text{în Pb},\ l]} + 3(PbO)_{zg\cdot l} \rightleftarrows (Sb_2O_3)_{zg\cdot l} + 3Pb_l; \quad (1)$$

Constanta de echilibru este dată de relația:

$$K' = \frac{a^3_{Pb}\cdot a_{Sb_2O_3}}{a^3_{PbO}\cdot a^2_{Sb}} \quad (2)$$

Dacă se fac următoarele considerații:

— legea Henry este respectată în cazul stibiului pe întregul domeniu de concentrații ($\gamma_{Sb} \approx \gamma^\circ_{Sb}$);

— activitatea plumbului este egală cu unitatea ($a_{Pb} \approx 1$);

— căldurile de dizolvare a PbO și Sb_2O_3 în zgură sînt egale cu căldurile lor latente de topire.

Relația (2) devine:

$$K = \frac{a_{Sb_2O_3}}{a^3_{PbO}}\cdot\frac{1}{[\%\ Sb]^2} \quad (3)$$

Variația entalpiei libere a reacției (1) se stabilește prin însumarea potențialelor termodinamice izobare ale reacțiilor:

$$3\,PbO_{(l)} \rightleftarrows 3\,Pb_{(l)} + 3/2O_{2g};$$

$$\Delta G^\circ = 158\cdot760 + 20{,}73\ T\log T - 136{,}95\ T \quad (4)$$

$$2\,Sb_{(l)} + 3/2O_{2(g)} \rightleftarrows Sb_2O_{3(l)};$$

$$\Delta G^\circ = -166\cdot609 - 19{,}8\ T\log T + 0{,}2\cdot10^{-3}\,T^2 - 1{,}4\cdot10^5\,T^{-1} + 121{,}7\ T \quad (5)$$

$$2\,Sb_{(1\%\ \text{în Pb},\ l)} \rightleftarrows 2\,Sb_{(l)};$$

$$\Delta G^\circ = -2\,RT\ln\gamma^\circ_{Sb} - 2\,RT\ln X_{Sb} = 17{,}18\ T \quad (6)$$

$$\Delta G^\circ_{(1)} = \Delta G^\circ_{(4)} + \Delta G^\circ_{(5)} + \Delta G^\circ_{(6)} \quad (7)$$

$$\Delta G^\circ_{(1)} = -7849 + 0{,}93\ T\log T + 0{,}2\cdot10^{-3}\,T^2 - 1{,}410^5T^{-1} + 1{,}93\ T \quad (8)$$

$$\log K_{(3)} = -\frac{\Delta G^\circ_{(1)}}{4{,}576\ T} = \frac{1713}{T} - 0{,}203\log T - 43{,}7\cdot10^{-6}T + 0{,}306\cdot10^{-2} - 0{,}421 \quad (9)$$

În cadrul sistemului studiat, dacă se respectă ipotezele făcute anterior, există posibilitatea stabilirii unor ecuații care să exprime dependența de concentrație a coeficienților de activitate γ_{PbO} și $\gamma_{Sb_2O_3}$, la anumite temperaturi.

Dacă relația (2) se scrie sub forma:

$$K' = \frac{X^3_{Pb}\cdot X_{Sb_2O_3}}{X^3_{PbO}\cdot X^2_{Sb}}\cdot\frac{\gamma^3_{Pb}\cdot\gamma_{Sb_2O_3}}{\gamma^3_{PbO}\cdot\gamma^2_{Sb}} \quad (10)$$

considerînd $\gamma_{Pb} \approx 1$, iar $\gamma_{Sb} = \gamma^0_{Sb}$ (coeficient-limită de activitate pentru $X_{Sb} \to O$), se obține, în final, ecuația:

$$C = \frac{X^3_{Pb}\cdot X_{Sb_2O_3}}{X^3_{PbO}\cdot X^2_{Sb}} = \frac{\gamma^3_{PbO}}{\gamma_{Sb_2O_3}}\cdot K \quad (11)$$

Utilizînd datele prezentate în tabelele 1 și 2 [7] s-au stabilit inițial funcțiile $C = f(X_{Sb_2O_3})$, unde C = raport de concentrație ($t = 700°C$)*.

Datele prezentate în tabelele 1 și 2 corespund domeniului de zgură monofazică ($PbO\cdot Sb_2O_3$); pentru concentrații ale Sb_2O_3 cuprinse în limitele $0{,}036 < X_{Sb_2O_3} < 0{,}147$ zgura este bifazică, ceea ce determină ca $a_{Sb_2O_3}$ și a_{PbO} să fie independente de concentrație.

S-a presupus că dependența $C = f(X_{Sb_2O_3})$ este de forma:

$$C = \frac{a}{X^n_{Sb_2O_3}} \quad (12)$$

Tabela 1

Nr. crt.	$X_{Sb_2O_3}$	% Sb în Pb (în greutate)	C (calculat cu formula) (11)
1	0,006	0,004	$132 \cdot 10^4$
2	0,010	0,006	$99 \cdot 10^4$
3	0,012	0,011	$35{,}6 \cdot 10^4$
4	0,026	0,044	$5 \cdot 10^4$
5	0,036	0,069	$2{,}9 \cdot 10^4$

Tabela 2

1	0,147	0,98	$850 \cdot 10^2$
2	0,196	0,127	$808 \cdot 10^2$ *
3	0,203	0,141	$692 \cdot 10^2$ *
4	0,212	0,290	$176{,}5 \cdot 10^2$
5	0,244	0,537	$66{,}4 \cdot 10^2$
6	0,260	0,707	$43{,}3 \cdot 10^2$
7	0,271	0,913	$28 \cdot 10^2$
8	0,292	1,04	$25{,}3 \cdot 10^2$
9	0,346	1,56	$16{,}5 \cdot 10^2$
10	0,375	1,89	$13{,}9 \cdot 10^2$
11	0,390	1,98	$14 \cdot 10^2$
12	0,398	2,14	$12{,}7 \cdot 10^2$
13	0,424	3,14	$6{,}92 \cdot 10^2$
14	0,430	3,29	$6{,}55 \cdot 10^2$

* Valori care nu s-au utilizat la stabilirea ecuației $C = f(X_{Sb_2O_3})$ din cauza unor dispersii mari.

Prelucrînd datele din tabelele 1 și 2 prin metoda analizei regresive liniare, s-au obținut ecuațiile:

$$C = \frac{12{,}4}{X_{Sb_2O_3}^{2{,}33}} \qquad \text{(tabela 1)} \qquad (13)$$

$$C = \frac{16{,}6}{X_{Sb_2O_3}^{4{,}32}} \qquad \text{(tabela 2)} \qquad (14)$$

Logaritmînd relația (11) și derivînd-o în raport cu $X_{Sb_2O_3}$, se obține:

$$\frac{\partial \ln C}{\partial X_{Sb_2O_3}} = 3 \frac{\partial \ln \gamma_{PbO}}{\partial X_{Sb_2O_3}} - \frac{\partial \ln \gamma_{Sb_2O_3}}{\partial X_{Sb_2O_3}} \qquad (15)$$

Combinînd (15) cu ecuația Gibbs-Duhem (16):

$$(1 - X_{Sb_2O_3}) \frac{\partial \ln \gamma_{PbO}}{\partial X_{Sb_2O_3}} + X_{Sb_2O_3} \cdot \frac{\partial \ln \gamma_{Sb_2O_3}}{\partial X_{Sb_2O_3}} = 0 \qquad (16)$$

se stabilesc relațiile:

$$\frac{\partial \ln \gamma_{PbO}}{\partial X_{Sb_2O_3}} = \frac{X_{Sb_2O_3}}{1 + 2X_{Sb_2O_3}} \cdot \frac{\partial \ln C}{\partial X_{Sb_2O_3}} \qquad (17)$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_{Sb_2O_3}}{\partial X_{Sb_2O_3}} = -\frac{1 - X_{Sb_2O_3}}{1 + 2X_{Sb_2O_3}} \cdot \frac{\partial \ln C}{\partial X_{Sb_2O_3}} \qquad (18)$$

Înlocuind pe C din (13) în relațiile (17) și (18), se obține:

$$\frac{\partial \ln \gamma_{SbO}}{\partial X_{Sb_2O_3}} = \frac{X_{Sb_2O_3}}{1 + 2X_{Sb_2O_3}} \cdot \left(-\frac{2{,}33}{X_{Sb_2O_3}}\right) = -\frac{2{,}33}{1 + 2X_{Sb_2O_3}} \qquad (19)$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_{Sb_2O_3}}{\partial X_{Sb_2O_3}} = -\frac{1 - X_{Sb_2O_3}}{1 + 2X_{Sb_2O_3}} \left(-\frac{2{,}33}{X_{Sb_2O_3}}\right) =$$

Tabela 3

REZULTATELE CALCULELOR SÎNT CENTRALIZATE ÎN TABELELE 3 ȘI 4. SE FAC NOTAȚIILE: $\log C = Y$; $\log (10^3 X_{Sb_2O_3}) = X$

Notațiile	X	Y	
n	5	5	$F = \frac{S_2^2}{S_1^2} = 73{,}1$;
S	5,828	26,828	
SS	7,193	146,207	$P_F > 0{,}995$
S^2/n	6,793	143,948	$\lvert t_b \rvert = \frac{b}{S_b}$
SSD	0,40	2,259	
SP	30,33926		$= 8{,}54$
$S_x S_y/n$	31,27071		
SPD	— 0,93145		$P_{\lvert tb \rvert} > 0{,}995$
a	5,3656		
b	— 2,33		
$\bar{x}$	1,1656		
$y = a + b(x - \bar{x})$:	$\log C = 1{,}094 -$ $- 2{,}33 \log X_{Sb_2O_3}$;		$C = \frac{12{,}4}{X_{Sb_2O_3}^{2{,}33}}$;

Tabela 4

SE FAC NOTAȚIILE: $\log C = Y$; $\log X_{Sb_2O_3} = X$;

Notațiile	X	Y	
n	11	11	$F = \frac{S_2^2}{S_1^2} = 268$
S	—5,832	38,61	
SS	3,29973	139,5279	$P_F > 0{,}995$
S^2/n	3,09202	135,5211	$\lvert t_b \rvert = \frac{b}{S_b} = 16{,}45$
SSD	0,20771	4,0068	
SP	—21,36708		$P_{\lvert tb \rvert} > 0{,}995$
$S_x S_y/n$	—20,47032		
SPD	— 0,89676		
a	3,51		
b	— 4,320		
$\bar{x}$	— 0,5302		
$y = a + b(x - \bar{x})$;	$\log C = 1{,}22 -$ $- 4{,}32 \log X_{Sb_2O_3}$;		$C = \frac{16{,}6}{X_{SB_2O_3}^{4{,}32}}$

$$= 2{,}33 \frac{1 - X_{Sb_2O_3}}{X_{Sb_2O_3}(1 + 2X_{Sb_2O_3})} \quad (20)$$

Integrînd relaţiile (19) şi (20), se obţine:

$$\ln \gamma_{PbO} = \int_0^{X_{Sb_2O_3}} -\frac{2{,}33}{1 + 2X_{Sb_2O_3}} dX_{Sb_2O_3} =$$

$$= -1{,}165 \ln (1 + 2X_{Sb_2O_3}) \quad (21)$$

Pentru: $X_{Sb_2O_3} \to 1$; $X_{PbO} \to O$; $\gamma_{PbO} \to \gamma^0_{PbO}$;

$$\ln \gamma^0_{PbO} = -1{,}165 \ln 3; \quad \gamma^0_{PbO} = 0{,}278 \quad (22)$$

$$\ln \gamma_{Sb_2O_3} = \int_1^{X_{Sb_2O_3}} 2{,}33 \frac{1 - X_{SP_2O_3}}{X_{Sb_2O_2}(1 + 2X_{Sb_2O_3})} dX_{Sb_2O_3} =$$

$$= 2{,}33 \ln \frac{3\sqrt{3} X_{Sb_2O_3}}{(1 + 2X_{Sb_2O_3})\sqrt{1 + 2X_{Sb_2O_3}}} \quad (23)$$

De asemenea, înlocuind pe C din (14) în relaţiile (17) şi (18) şi efectuînd calcule similare se ajunge la relaţiile:

$$\ln \gamma_{PbO} = -2{,}16 \ln (1 + 2X_{Sb_2O_3}) \quad (24)$$

$$\ln \gamma^0_{PbO} = -2{,}16 \ln 3; \quad \gamma^0_{PbO} = 0{,}093 \quad (25)$$

$$\ln \gamma_{Sb_2O_3} = 4{,}32 \ln \frac{3\sqrt{3} X_{Sb_2O_3}}{(1 + 2X_{Sb_2O_3})\sqrt{1 + 2X_{Sb_2O_3}}} \quad (26)$$

Cu ajutorul relaţiilor (21), (23), (24) şi (26) se pot calcula entalpiile libere de exces:

$$\Delta G^E_{PbO} = RT \ln \gamma_{PbO}; \quad \Delta G^E_{Sb_2O_3} = RT \ln \gamma_{Sb_2O_3} \quad (27)$$

$$\Delta G^E = X_{Sb_2O_3} \Delta G^E_{Sb_2O_3} + (1 - X_{Sb_2O_3}) \Delta G^E_{PbO} \quad (28)$$

Utilizînd ecuaţiile (21) şi (23), se obţine:

$$\left.\begin{aligned} \Delta G^E_{PbO} &= -1{,}165 RT \ln (1 + 2X_{Sb_2O_3}); \\ \Delta G^E_{Sb_2O_3} &= 2{,}33 RT \ln \frac{3\sqrt{3} X_{Sb_2O_3}}{(1 + 2X_{Sb_2O_3})\sqrt{1 + 2X_{Sb_2O_3}}} \end{aligned}\right\} \quad (29)$$

$$\Delta G^E = 2{,}33 RT \left[X_{Sb_2O_3} \ln \frac{3\sqrt{3} X_{Sb_2O_3}}{(1 + 2X_{Sb_2O_3})\sqrt{1 + 2X_{Sb_2O_3}}} - \right.$$

$$\left. - \frac{1 - X_{Sb_2O_3}}{2} \ln (1 + 2X_{Sb_2O_3}) \right]$$

$$\Delta G^E = 2{,}33 RT \left[X_{Sb_2O_3} \ln \frac{3\sqrt{3} X_{Sb_2O_3}}{(1 + 2X_{Sb_2O_3})} - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{2} \ln (1 + 2X_{Sb_2O_3}) \right] \quad (30)$$

Utilizînd relaţiile (24) şi (26), se obţine:

$$\left.\begin{aligned} \Delta G^E_{PbO} &= -2{,}16 RT \ln (1 + 2X_{Sb_2O_3}) \\ \Delta G^E_{Sb_2O_3} &= 4{,}32 RT \ln \frac{3\sqrt{3} X_{Sb_2O_3}}{(1 + 2X_{Sb_2O_3})\sqrt{1 + 2X_{Sb_2O_3}}} \end{aligned}\right\} \quad (31)$$

$$\Delta G^E = 4{,}32 RT \left[X_{Sb_2O_3} \ln \frac{3\sqrt{3} X_{Sb_2O_3}}{(1 + 2X_{Sb_2O_3})\sqrt{1 + 2X_{Sb_2O_3}}} - \right.$$

$$\left. - \frac{1 - X_{Sb_2O_3}}{2} \ln (1 + 2X_{Sb_2O_3}) \right]$$

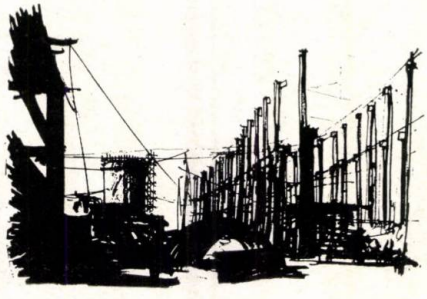
$$\Delta G^E = 4{,}32 RT \left[X_{Sb_2O_3} \ln \frac{3\sqrt{3} X_{Sb_2O_3}}{(1 + 2X_{Sb_2O_3})} - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{2} \ln (1 + 2X_{Sb_2O_3}) \right] \quad (32)$$

Prin urmare, ecuaţiile stabilite pentru determinarea coeficienţilor de activitate ai componenţilor din topitura de Pb pot fi utilizate la calculul funcţiilor termodinamice de exces; în felul acesta se pot pune în evidenţă dinamica oxidării elementelor în timpul dezantimonierii plumbului şi ordinea de oxidare a acestor elemente în condiţii date de temperatură, concentraţie, agent oxidant etc. Ecuaţiile stabilite, pe baza cărora se pot calcula teoretic limita de micşorare a concentraţiei impurităţilor în baia metalică, pot reproduce cu suficientă exactitate rezultatele practice, furnizînd, în felul acesta, numeroase date care pot fi utilizate la conducerea rafinării oxidante a plumbului, în scopul optimizării parametrilor actuali ai procesului tehnologic.

Bibliografie

1. Cijikov, D. M. Metalurgia metalelor neferoase grele. Moscova Metallurghizdat 1949.
2. Rey, M. Cours de métallurgie des métaux nonferreux. Paris, E.N.S.M.P., 1959.
3. Wagner, C. Termodinamica splavov. Metallurghizdat 1957.
4. Ralph, H. şi alţii. Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys. Joh Wiley, Sores, Inc. New-York — 1967.
5. Oprea, Fl. Teoria proceselor metalurgice, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti 1966.
6. Gherasimov, I. şi Krestovnikov, N. Himiceskaia termodinamika v ţvetnoi metallurghii. Moskva, Metallurghizdat, 1961.
7. Zunkel, A. D. şi Larson, A. H. Echilibrul zgură — metal în sistemul PbO — Sb_2O_3. Transactions, TMS — AIME. **239**, 1967.



V. Cocheci

Unele considerații teoretice și practice asupra coagulării, ca proces complex de tratare a apelor*

Oportunitatea intenselor investigații în domeniul apei o confirmă însuși faptul că ne găsim în plin deceniu „Hidrologic internațional", societatea contemporană preocupîndu-se de rezolvarea cerințelor directe și indirecte de apă, atît actuale, cît și de viitor.

Apa, unul dintre factorii indispensabili tuturor organismelor planetei noastre, a fost folosită de om de la începutul existenței sale. Omul nu s-a despărțit niciodată de apă. Culturile antice s-au dezvoltat exclusiv pe lîngă fluvii mari: Eufratul, Tigrul, Nilul, Indusul, Hoang-Ho etc.

Azi, nici nu ne-am putea imagina imensele progrese ale științei și tehnicii fără existența și folosirea rațională a acestei substanțe vitale, care este apa.

Creșterea rapidă a populației centrelor urbane și dezvoltarea impetuoasă a industriei ridică o serie de probleme majore, privind asigurarea resurselor de apă și rațională gospodărire a lor.

Se poate vorbi de o chimie a apei de-abia cu puțin timp în urmă.

Dacă secolul al XIX-lea reprezintă, în istoria marilor descoperiri ale tehnicii și, mai ales, ale chimiei moderne, o revoluție, întreaga dezvoltare a tinerei tehnologii și chimii a apei parcurge un drum paralel, cu etape și perioade semnificative.

Necesitatea alimentării centrale cu apă, apariția unui circuit secundar apă — apă reziduală — apă, analiza apei ca ramură separată a chimiei analitice — analiză specifică concentrațiilor mici —, complexitatea fenomenelor fizico-chimice și biologice din cadrul proceselor de purificare a apei reprezintă cîteva aspecte unde cercetarea a căutat profunzimi. În același timp, costul tratării apei crește în strînsă legătură cu gradul de poluare tot mai ridicat al apelor reziduale și cu necesarul tot mai mare de apă înalt purificată.

Din practică și din numeroase studii, rezultă clar că un mare număr de poluanți chimici nu pot fi eliminați din ape, numai prin aplicarea procedeelor mecano-biologice.

În ultimul deceniu al secolului trecut, cerințele tot mai mari de apă potabilă au dus la înlocuirea filtrelor lente cu filtre rapide. Efectul de purificare a acestor filtre este, însă, mai redus, decît cel al filtrelor lente, ceea ce a impus necesitatea găsirii unui procedeu de pretratare a apei înaintea filtrării.

Progresele înregistrate în această direcție au dus, în mod nemijlocit, la introducerea procedeului de tratare a apei cu reactivi chimici, la coagularea apei. Este azi dovedit că epurarea acceptabilă a apelor tulburi este imposibilă, fără eliminarea prealabilă a suspensiilor cu acești reactivi. Se poate afirma că „o apă bine limpezită este pe trei sferturi epurată". Îndepărtarea turbidității poate fi realizată cel mai bine prin procedee chimice. Coagularea și floculare este și rămîne cheia succesului oricărui procedeu de epurare a apelor.

Sarcinile care se pun în fața coagulării, în procesul de tratare a apelor, se pot aprecia, în ansamblu. dacă se pornește de la trei grupe mari de cerințe, care stau la baza tehnologiei apei, și anume [3]:

1) îndepărtarea substanțelor impurificatoare și dăunătoare;
2) stabilizarea apei tratate;
3) sterilizarea sau dezinfecția.

Coagularea joacă un rol important în cadrul primei cerințe, urmărind îndepărtarea impurităților și contribuind prin aceasta, în bună măsură, și la realizarea celorlalte două cerințe.

La început, coagularea consta dintr-o simplă adăugare de reactivi chimici în apa brută, înainte sau în instalația de filtrare, folosind în acest scop clorură de fier sau sulfat de aluminiu cu adaos de lapte de var.

Din această limpezire chimică s-au dezvoltat metodele moderne de coagulare și floculare, care se folosesc în prezent la tratarea apelor impurificate.

Introducerea filtrelor rapide și a coagulării în tratarea apelor reprezintă, de fapt, începutul dezvoltării tehnologiei chimice a apei [1].

Pentru a se stabili mai precis locul și sarcinile coagulării în tehnologia apei, este util să fie arătate pe scurt cele mai diferite procedee de eliminare a impurităților din ape, și anume:

1. Procese mecanice:
   decantarea;
   filtrarea.
2. Procese chimice, fizico-chimice și biologice:
   coagularea și flocularea;
   precipitarea;
   schimbul ionic;
   adsorbția;
   flotația;
   oxidarea;
   tratarea biologică.

O particularitate a coagulării, care rezultă de aici, este aceea că ea este necesară practic atunci cînd,

* Acest studiu a fost prezentat, sub formă de conferință, la cel de-al "39-lea Congres internațional de chimie industrială", București, 1970.

prin aplicarea ei, înlesnește separarea cît mai avansată a substanțelor impurificatoare.

Turbiditatea apei, datorată prezenței substanțelor în suspensie, fin divizate, ca argilă, nisip, nămol, substanțe organice, plancton etc., nu poate fi îndepărtată decît parțial prin simplă sedimentare și, de aceea, este necesară modificarea factorilor care condiționează stabilitatea sistemului coloidal, respectiv coagularea lui. Ca atare, coagularea este unul din numeroasele procedee aparținînd chimiei fizice a sistemelor disperse.

Datorită mecanismelor fundamentale implicate în procesul coagulării, cercetările moderne din acest domeniu au la bază un studiu profund al unuia dintre cele mai complexe sisteme disperse din „lumea cantităților neglijabile", coloizii.

Un sistem coloidal este un sistem dispers, cu dimensiunile particulelor între 200 și 1 mμ [16]. Sistemele coloidale diferă foarte mult între ele în ceea ce privește stabilitatea. Procesele care duc la distrugerea sistemelor coloidale se pot clasifica, după Pescov, în două categorii:

— procese de sedimentare, determinate de faptul că particulele fazei disperse se pot separa prin depunere, sau ridicarea la suprafața lichidului, în funcție de raportul dintre greutatea specifică a acestor particule și a mediului de dispersie;

— procese de coagulare, care constau în mărirea dimensiunilor particulelor fazei disperse în urma alipirii sau contopirii lor.

Sistemele coloidale prezintă o stabilitate cinetică, rezultat al interacțiunii mișcării browniene, a difuziunii și a forței gravitaționale, și o stabilitate la agregare, care reprezintă capacitatea unui sistem coloidal de aș menține gradul de dispersie și de a se opune alipirii particulelor.

Existența sarcinilor electrice influențează puternic stabilitatea particulelor coloidale, împiedicînd alipirea în agregate mari, făcînd astfel sistemele mai stabile.

Particulele coloidale au o structură complexă, structură care apare stratificată și care are ca rezultat o încărcare electrică a lor față de soluție. Împreună cu așa-numitul strat de contraioni, particula formează un ansamblu numit micelă.

Schematic, structura unei micele este redată în figura 1. Avem, deci, de-a face cu o particulă încărcată electric în soluție apoasă. Condiția electroneutralității cere existența unor sarcini contrare, prezente de obicei în apă sub forma unor ioni [15]. Nu prezintă importanță dacă acești ioni, denumiți contraioni, s-au separat de coloid prin ionizare sau au existat independent în apă.

Datorită atracției electrostatice, ionii de semn contrar se aranjează în jurul particulei coloidale, formînd dublul strat electric. Reprezentarea cea mai potrivită a stării energetice a micelei a dat-o S t e r n, bazat pe teoriile anterioare ale lui H e l m h o l z și ale lui G o u y - C h a p m a n n.

Această teorie admite existența unui dublu strat fix (strat Helmholz) și a unui dublu strat difuz (strat Gouy-Chapmann), pe lîngă existența unui strat de ioni intermediar, denumit strat Stern, caracterizat prin distanța δ (fig. 1).

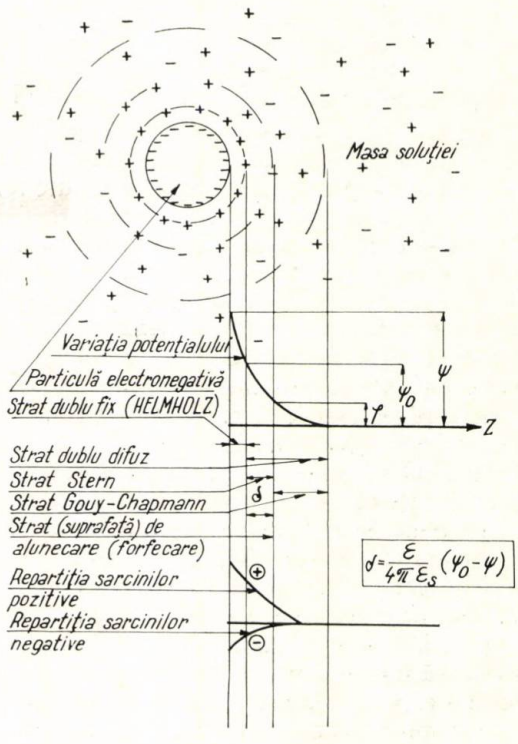


Fig. 1:
ε este constantă dielectrică a mediului;
ε_s — încărcarea electrică superficială;
ψ_0 — potențialul stratului Helmholz;
ψ — potențialul electrotermodinamic total.

În concordanță cu această imagine perfecționată și cu toate rezultatele experimentale, la deplasarea particulei, în raport cu soluția, ia naștere o diferență de potențial a părții exterioare a stratului dublu — stratul difuz — denumit potențial electrocinetic sau potențial zeta. Acesta reprezintă o fracțiune a potențialului electrotermodinamic.

După D e r e a g h i n, păturile de solvatare ale ionilor din stratul difuz au însușiri elastice. Forțele elastice ale acestor straturi măresc stabilitatea la agregare, fiind denumite „presiuni sau forțe de despicare sau de alunecare", datorită efectului lor mecanic de separare a suprafețelor.

O dată cu încercările de elucidare a fenomenelor care au loc în timpul coagulării, aceasta a fost caracterizată printr-o multitudine de definiții, unele producătoare chiar de confuzii. Astfel, numeroase discuții s-au purtat și se poartă asupra însăși adoptării termenului de coagulare sau floculare, pentru definirea procesului.

Procesul de coagulare, principial, este rezultatul a două fenomene diferite și independente [2]:

1) fenomenul de destabilizare a dispersiei coloidale stabile, care o transformă într-una nestabilă, coagulabilă. Aceasta se realizează, de obicei, prin adaos de substanțe chimice, care acționează printr-un mecanism fizic, chimic sau prin ambele asupra sistemului dispers;

2) fenomenul de transport, care aduce particulele destabilizate în contact și provoacă aglomerarea lor.

Aceste fenomene, și mai ales primul, au constituit un teren propice pentru elaborarea multitudinii de teorii și definiții amintite.

Fenomenul de destabilizare a fost atribuit, pe rînd, forțelor electrostatice și forțelor chimice [4, 6].

Cel mai simplu model, care poate fi folosit, pentru descrierea interacțiunii particulelor coloidale, este bazat pe teoria interacțiunii stratului dublu electric [7]. Această teorie presupune un echilibru între forțele de respingere electrostatice și forțele de atracție van der Waals — London. Este cazul coagulării nespecifice sau al coagulării prin contraioni.

Modelul lui Gouy-Chapmann presupune că destabilizarea este cauzată de atracția electrostatică dintre contraioni și suprafața încărcată a coloizilor, ceea ce duce la comprimarea stratului dublu difuz și, deci, la micșorarea potențialului zeta. Pe baza acestei teorii se pot trage cîteva concluzii:

Electrolitul în exces nu poate duce la restabilizarea dispersiei coloidale, deoarece atracția electrostatică nu poate duce la inversarea sarcinii coloizilor.

Concentrația electrolitului, necesară destabilizării particulelor coloidale, depinde de valența ionilor și se conformează regulei lui Schulze — Hardy.

În practică, s-au observat fenomene care nu se conformează întocmai preceptelor prezentate. Pentru a furniza o explicație acestor fenomene, trebuie să se presupună preponderența forțelor de adsorbție în destabilizare, sau formarea punților chimice de legătură.

Energia liberă a adsorbției, conform concepției lui Stern, este suma a doi termeni:

$$\Delta\bar{G}^\circ = \Delta G^\circ + zF\Delta\psi \qquad (1)$$

în care:

z este încărcarea ionului sorbat;

$\Delta\psi$ — potențialul dintre suprafața coloidului și masa soluției;

F = 1 Faraday (23,060 cal/eV).

Primul termen caracterizează interacțiunea chimică, iar al doilea este termenul de energie a interacțiunii electrostatice. Adsorbția are loc spontan dacă $\Delta\bar{G}^\circ < 0$.

Prin adsorbția unui ion pe o suprafață încărcată similar, ecuația dată arată că contribuția chimică în energia totală a adsorbției se opune contribuției electrostatice. Pentru adsorbția unui ion monovalent la o suprafață similară încărcată și împotriva unui potențial ($\Delta\psi$) de 100 mV, termenul electrostatic este de 2,3 kcal/mol.

Energia-standard a adsorbției chimice, pentru ioni monovalenți tipic sorbabili, este de ordinul a -2 la -8 kcal/mol. Deci, contribuția electrostatică este mai mică decît cea chimică. Prin urmare, se poate admite că adiția unor contraioni sorbabili la o dispersie coloidală poate duce la scăderea stabilității acesteia datorită efectelor chimice de adsorbție. La concentrații mai mari de agent de destabilizare, poate avea loc o schimbare a sarcinii și o restabilizare a dispersiei.

Dacă se consideră preponderența, în fenomenul de destabilizare, a forțelor de adsorbție, ne vom situa în domeniul coagulării de adsorbție. Mecanismul acestui proces [6] presupune adsorbția specifică a produșilor de hidroliză la suprafața particulelor coloidale. La concentrații mai ridicate ale agentului de destabilizare poate apărea restabilizarea dispersiei coloidale. În acest caz, regula lui Schülze — Hardy nu se poate aplica.

Tendința de adsorbție specifică a ionilor variază în felul următor [7]:

— ionii anorganici simpli au tendință slabă de adsorbție la suprafața solidului, datorită faptului că sînt hidratați și, deci, sînt mai puternic atrași de faza apoasă;

— ionii anorganici nehidratați sau slab hidratați au o tendință mai mare de a se adsorbi decît cei puternic hidratați;

— speciile de ioni superficiali activi polimerizați au o tendință de adsorbție la suprafața solidului mai mare decît monomerii respectivi. Aceasta explică de ce polimerii destabilizează coloizii la concentrații foarte mici;

— ionii metalici hidrolizați se situează într-o categorie intermediară între polimeri și ionii simpli.

În forma ei cea mai simplă, teoria chimică elaborată de LaMev admite că o moleculă polimeră se poate atașa la suprafața particulei coloidale, cu unul sau mai multe puncte de adsorbție, rămînînd restul moleculei orientată spre soluție. Aceste segmente pot apoi acționa cu punctele vacante ale altor particule coloidale, sau cu segmente ale altor molecule polimere adsorbite, formînd punți de legătură.

Din considerațiile expuse asupra celor două teorii menționate, rezultă unele concluzii:

— destabilizarea optimă se produce atunci cînd doar o parte din locurile de adsorbție a suprafeței particulelor coloidale sînt acoperite, restul putînd participa la formarea punților de legătură;

— doza de polimeri care saturează complet suprafața produce restabilizarea dispersiei coloidale;

— există o relație bine definită între suprafața disponibilă a sistemului coloidal și cantitatea de polimer, care produce destabilizarea optimă, așa cum se va vedea în continuare.

Înaintea destabilizării, cel puțin în unele cazuri, trebuie să aibă loc formarea agentului de destabilizare, prin hidroliza ionului metalic și polimerizarea produșilor de hidroliză. În ideea determinării fazei limitative de viteză a procesului, trebuie să se ia în considerare următoarele trei etape elementare:

a) formarea hidroxocomplecșilor polinucleari;

b) destabilizarea dispersiei prin difuziunea hidroxocomplecșilor la suprafața coloidului și interacțiunea acestora;

c) transportul particulelor destabilizate în vederea realizării ciocnirilor, care pot avea ca rezultat aglomerarea lor sau pot fi complet elastice.

Bineînțeles, în afară de aceste etape, mai pot avea loc și fenomene secundare, cum ar fi, de exemplu, îmbătrînirea solilor.

Calculele au arătat [6] că difuziunea hidroxocomplecșilor la suprafața particulelor coloidale este mult mai rapidă, decît mișcarea particulelor destabilizate în vederea ciocnirilor. De asemenea, reacția de formare a hidroxocomplecșilor este și ea foarte rapidă, ca și fenomenul de adsorbție a lor la suprafața coloizilor.

Rezultă, deci, că fenomenul de destabilizare se petrece cu o viteză net superioară fenomenului de

transport. Considerînd că destabilizarea este în cea mai mare parte dominată de forţe chimice, iar fenomenul de transport este un fenomen pur fizic, se poate afirma că viteza întregului proces este dictată de forţe fizice, iar parametrii chimici determină eficacitatea lui.

Gradul destabilizării unei dispersii reprezintă o măsură a raportului dintre ciocnirile eficace şi cele elastice. De aceea, gradul de eficienţă a ciocnirilor, α determină influenţa aproape a tuturor factorilor chimici şi fizici asupra coagulării. Chimistului îi revine sarcina optimizării lui α. Restul este o problemă de construcţie şi exploatare.

Faza limitativă a unui proces este faza care determină caracteristicile lui. Se poate vorbi despre o coagulare pericinetică, atunci cînd particulele sînt transportate de mişcarea browniană. Fenomenul corespunde unei reacţii de ordinul doi:

$$-\frac{dN}{dt} = kN^2 \tag{2}$$

iar:

$$k = \alpha \frac{4KT}{3\eta} \tag{3}$$

în care:

k este constanta de viteză;
K — constanta lui Bolzmann;
α — gradul de eficienţă a ciocnirilor;
η — viscozitatea mediului.

Dacă particulele sînt mult mai mari decît moleculele mediului de dispersie, contribuţia mişcării browniene la transportul particulelor este neînsemnată, determinant fiind gradientul de viteză. În acest caz este vorba despre o coagulare ortocinetică. Fenomenul corespunde unei reacţii de ordinul întîi:

$$-\frac{dN}{dt} = \alpha' \frac{4\frac{du}{dz}\varphi}{\eta} N \tag{4}$$

în care:

$\frac{du}{dz}$ este gradientul de viteză;
φ — concentraţia volumetrică a coloizilor;
α' — factorul de eficacitate al ciocnirilor.

În mod obişnuit, viteza procesului de coagulare se compune aditiv, din contribuţia difuziunii browniene şi a gradientului de viteză:

$$-\frac{dN}{dt} = \alpha \frac{4KT}{3\eta} N^2 + \alpha' \frac{4\frac{du}{dz}\varphi}{\eta} N \tag{5}$$

Cu cît aglomerările devin mai mari, cu atît creşte viteza ciocnirilor datorită componentei a doua din relaţia (5). Ca atare, fenomenul de aglomerare îşi măreşte viteza automat.

Pentru a putea descrie calitativ şi cantitativ faza de destabilizare şi a determina preponderenţa factorilor fizici sau chimici, este util să se apeleze la diferite clasificări ale fenomenelor care au loc la coagulare.

S o n t h e i m e r [4] face o distincţie netă între coagulare, datorată predominării forţelor de atracţie, faţă de cele de respingere electrostatică şi floculaţie, cauzată de formarea floculelor prin împînzirea particulelor. Este evident că coagularea este determinată de forţe fizice (de atracţie sau respingere coulombiană), iar floculaţia de forţe chimice.

După părerea noastră sînt două cazuri extreme, după cum unul sau altul dintre cele două mecanisme are preponderenţă.

De aceea considerăm util să urmărim în detaliu această clasificare, referindu-ne în acest sens la schema dată de S t u m m şi H a h n [6], care fac distincţie între floculare şi coprecipitare.

I. Flocularea cuprinde:

a. Coagularea — destabilizarea în acest caz are loc datorită micşorării potenţialului zeta, prin adsorbţie de contraioni. Fenomenul de transport este pericinetic.

b. Floculaţia, care presupune o destabilizare, cauzată de forţe chimice de formare a punţilor moleculare, iar transportul este ortocinetic.

II. Coprecipitarea — proces care presupune înglobarea şi antrenarea particulelor coloidale în precipitate voluminoase şi gelatinoase.

Fenomenologic, în funcţie de mecanismul destabilizării şi a agenţilor care produc procesele menţionate rezultă o clasificare mai amănunţită [6], în care coagularea este de două tipuri:

1. *Flocularea*

a) coagularea — cauzată de contraioni nehidrolizabili;

b) coagularea de adsorbţie — determinată de săruri hidrolizabile ale metalelor polivalente, contraioni superficiali activi, sau de complecşi polinucleari solubili;

c) floculaţia — agenţii sînt polimeri sau polielectroliţi.

2. *Coprecipitarea* (sau coagularea de antrenare [7]), determinată de sărurile hidrolizabile ale metalelor polivalente sau de hidroxizi şi oxizi hidrataţi, gelatinoşi.

Fenomenele care intervin în procesele menţionate participă, cu diferite ponderi, după cum urmează:

— fenomenele electrostatice sînt predominante în coagulare cu o pondere importantă în coagularea de adsorbţie şi devin fără importanţă în floculaţie şi coprecipitare;

— forţele chimice reciproce şi adsorbţia sînt absente în coagulare, au o pondere importantă în coagularea de adsorbţie şi devin predominante în floculaţie. În coagularea de antrenare joacă rol secundar.

Potenţialul zeta al particulelor destabilizate este zero în coagulare, aproape de zero în coagularea de adsorbţie şi nu trebuie să fie zero în coprecipitare şi floculaţie.

Agregatele care se formează în aceste cazuri diferă prin proprietăţi:

— „Coagula" de coagulare este densă şi cu rezistenţă mecanică mare.

— „Coagula" de adsorbţie este densă, rezistentă la rupere, filtrabilă şi uşor deshidratabilă.

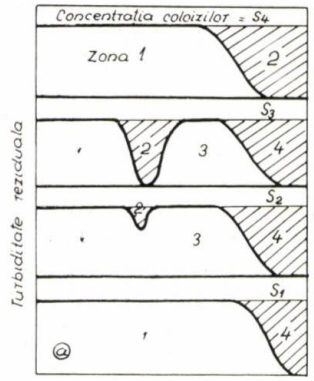


Fig. 2

— „Flocula" de floculație este voluminoasă, rezistentă la rupere mică, cu structură tridimensională și ușor filtrabilă.

— „Flocula" de coprecipitare este voluminoasă, cu densitate mică, compresibilă, greu filtrabilă și greu deshidratabilă.

Doza de reactiv, în coagulare, nu este dependentă de concentrația fazei solide, supunîndu-se regulei lui Schülze — Hardy. Ea este dependentă de concentrația fazei solide, stoechiometric în coagularea de adsorbție și floculație și este în mare exces în coagularea de antrenare.

Ca atare, așa cum rezultă și din studierea teoriei chimice a destabilizării, se poate vorbi despre o relație bine definită între concentrația fazei solide în suspensie, în m^2/dm^3 sau mg/dm^3, și doza optimă de coagulant. Relația este stoechiometrică între acești doi parametri, cînd ei se găsesc într-o dependență liniară [7].

În figura 2 este redată schematic relația dintre doza de coagulant și concentrația fazei solide în suspensie, în m^2/dm^3 [7]. Se remarcă existența a patru zone, în funcție de creșterea dozei de coagulant.

În zona 1, unde doza este insuficientă pentru a produce destabilizarea sistemului, nu are loc coagularea.

Zona 2 apare numai la o anumită concentrație superficială a fazei solide și reprezintă o zonă de coagulare, în care relația dintre concentrația fazei solide și doza de coagulant este stoechiometrică.

Zona 3 este o zonă în care are loc restabilizarea sistemului coloidal, datorită măririi dozei de coagulant. La concentrații mai mici ale fazei solide restabilizarea nu apare.

În fine, zona 4 este o zonă de destabilizare, în care relația nu este stoichiometrică. Doza optimă de coagulant este în mare exces. În acest caz este vorba despre o coagulare de antrenare sau coprecipitare.

Într-una din lucrările noastre, s-a studiat relația dintre doza optimă de coagulant și concentrația fazei solide, pentru suspensii de caolin și latex, utilizînd doi coagulanți complecși. Din aceste cercetări a rezultat că procesul de coagulare s-a situat în zona nestoichiometrică (zona 4) în toate cazurile. De asemenea, nu s-a putut ajunge la restabilizarea sistemelor [29].

Din datele mai multor autori, privind destabilizarea și restabilizarea suspensiilor de silice sau argilă rezultă că aceste procese sînt determinate de forțele de adsorbție a ionilor, ceea ce corespunde cu teoriile destabilizării bazate pe forțele de adsorbție.

Luînd în considerație datele cantitative, furnizate de teoria chimică a lui LaMer și de teoria adsorbției a lui Langmuir, se poate descrie cantitativ existența celor patru zone în procesul de destabilizare a unui sistem coloidal.

Ecuația lui Langmuir poate fi scrisă sub forma:

$$\frac{C_a}{S} = \Gamma = \frac{\Gamma_m \cdot K \cdot C_e}{1 + KC_e} \qquad (6)$$

în care:

C_a și C_e reprezintă concentrația de coagulant adsorbit, respectiv rezidual moli/dm^3;

Γ_m — capacitatea de adsorbție, moli coag./m^2;

S — concentrația superficială a fazei solide, m^2/dm^3;

K — o constantă; în ecuația lui Langmuir este constanta de echilibru pentru reacția de adsorbție — desorbție.

Cantitatea de coagulant, $C_{t\theta}$, care este necesară pentru a produce o anumită acoperire, θ, a suprafeței fazei solide se poate deduce din ecuația (6), dacă se consideră că:

$$C_{t\theta} = C_e + C_a \text{ , iar } C_a/S = \theta\,\Gamma_m$$

$$C_{t\theta} = \frac{\theta}{K(1-\theta)}[1 + K \cdot S \cdot \Gamma_m (1-\theta)] \qquad (7)$$

Pentru această ecuație se pot considera cazurile-limită. Astfel, cînd majoritatea adaosului de coagulant este adsorbit, deci: $C_a \gg C_e$ și $C_{t\theta} \cong C_a$ și considerînd că:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_m} = C_a/S \cdot \Gamma_m$$

rezultă:

$$C_{t\theta} = \Gamma_m \cdot \theta \cdot S \qquad (8)$$

În aceste condiții, concentrația de coagulant, care trebuie să producă o anumită acoperire a suprafeței date, este direct proporțională cu concentrația superficială a fazei solide și, deci, această relație este stoichiometrică, procesul situîndu-se în zona 2.

Dacă majoritatea adaosului de reactiv rămîne în soluție:

$$C_a \ll C_e \text{ și } C_{t\theta} \cong C_e$$

și rezultă:

$$C_{t\theta} = \frac{\theta}{1-\theta} \cdot \frac{1}{K} \qquad (9)$$

În aceste condiții, $C_{t\theta}$ este independent de concentrația superficială a fazei solide, procesul situîndu-se fie în domeniul coagulării nestoichiometrice (zona 4),

fie în domeniul coagulării cînd predomină forțele electrostatice în mecanismul destabilizării și doza de coagulant depinde doar de regula lui Schulze Hardy.

Această analiză indică că doza de coagulant poate varia cu S^n, în care $0 \leqslant n \leqslant 1$. Ecuația (8) rezultă cînd:

$$K \cdot \Gamma_m \cdot S\,(1 - \theta) \gg 1, \qquad (10)$$

iar ecuația (9), cînd:

$$K \cdot \Gamma_m \cdot S\,(1 - \theta) \ll 1 \qquad (11)$$

Fenomenul de coagulare apare, deci, nestoichiometric cînd Γ_m, K și S sînt mici, sau cînd $\theta \to 1$. Cînd Γ_m, K și S sînt mari, sau $\theta \to 0$, coagularea este stoichiometrică.

Stumm și O'Melia denumesc coagularea nestoichiometrică coagulare de antrenare.

Aceste considerații au o mare importanță practică furnizînd o explicație pentru dozele excesiv de mari de coagulant necesitată de apele puțin tulburi și în același timp ele oferă și o soluție inversă pentru scăderea dozei optime de coagulant, prin adaos suplimentar de fază solidă, pentru a intra în zona 2.

Coagularea nestoichiometrică — coagularea de antrenare sau coprecipitarea — este tipul cel mai des întîlnit în practică.

Existența celor patru zone poate fi explicată considerînd că coagularea are loc la o mică suprasaturare a soluției cu produși de hidroliză [7]. Această suprasaturare nu înseamnă, însă, că precipitarea produșilor de hidroliză are loc repede. Pentru o precipitare rapidă este necesară o suprasaturare mai avansată. Suprasaturarea critică depinde de diferiți factori, ca: temperatură, concentrația particulelor solide din soluție etc.

În domeniul situat peste suprasaturarea critică, se formează un precipitat amorf, care este capabil să înglobeze și să antreneze particulele coloidale. Este cazul coagulării de antrenare. Sub această limită a suprasaturării critice, procesul se situează în domeniul coagulării stoichiometrice.

O altă explicație a fenomenului se poate da considerînd coagularea mutuală a coloizilor încărcați negativ, cu particule mici ale precipitatului amorf. Această explicație implică un argument cinetic. La o concentrație mică de coloizi, este prezent un număr insuficient de particule, pentru a duce la contacte eficace în timp oportun. Formarea în cantitate mai mare a particulelor produșilor de hidroliză a coagulanților poate scurta acest timp. Potrivit celor arătate, rezultă că doza de coagulant descrește cu creșterea concentrației fazei solide din apa brută.

Fenomenul de coagulare, așa cum se va denumi ansamblul proceselor care au loc la îndepărtarea chimică a suspensiilor din ape, este determinat, în majoritatea cazurilor, de produși de hidroliză a sărurilor hidrolizabile ale metalelor polivalente.

Reacția de hidroliză, a anumitor săruri ale cationilor polivalenți, cunoscută încă de pe timpul lui Berzelius, se poate prezenta în felul următor:

$$x\ Me^{3+} + yH_2O \rightleftharpoons [Me_x(OH)_y]^{(3x-y)\pm} + yH^+ \qquad (12)$$

prezența ionilor H^+ indicînd apariția unei aciditați mai mult sau mai puțin ridicate.

După Werner și Pfeiffer, protonii sînt eliberați de moleculele de apă (aqua aciditate). De exemplu:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+ \qquad (13)$$

Din măsurarea constantei de aciditate a unor cationi și conform teoriei acid-bază, a lui Brönsted — Lowry, reacțiile date se explică prin hidroliza cationilor. În acest sens, Brönsted a propus o schemă de hidroliză simplă, care poate decurge pînă cînd toate moleculele de apă coordinate la ionul metalic pierd cîte un proton și care se termină cu precipitarea hidroxidului respectiv. De exemplu, pentru ionul de aluminiu:

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons [Al(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+ \qquad (14)$$

$$[Al(H_2O)_5OH]^{2+} \rightleftharpoons [Al(H_2O)_4(OH)_2]^+ + H^+ \qquad (15)$$

$$[Al(H_2O)_4(OH)_2]^+ \rightleftharpoons [Al(H_2O)_3(OH)_3] + H^+ \qquad (16)$$

$$[Al(H_2O)_3(OH)_3] \rightleftharpoons [Al(H_2O)_2(OH)_4]^- + H^+ \qquad (17)$$

$$[Al(H_2O)_2(OH)_4]^- \rightleftharpoons [Al(H_2O)(OH)_5]^{2-} + H^+ \qquad (18)$$

$$[Al(H_2O)(OH)_5]^{2-} \rightleftharpoons [Al(OH)_6]^{3-} + H^+ \qquad (19)$$

Adevăratele echilibre care se stabilesc, însă, între diferitele forme sînt greu de observat. La aciditați scăzute, speciile hidrolizate pot interacționa, după un proces care poate decurge nelimitat, dînd prin pierdere continuă de proton legături „Oxo" [25].

$$2\,[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+} \rightleftharpoons [(H_2O)_5Al{-}O{-}Al(H_2O)_5]^{4+} + H_2O \qquad (20)$$

$$[(H_2O)_5Al{-}O{-}Al(H_2O)_5]^{4+} \rightleftharpoons [(H_2O)_5Al{-}O{-}Al(H_2O)_4OH]^{3+} + H^+ \qquad (21)$$

respectiv, prin acceptare de protoni, legături „Ol"

$$[(H_2O)_5Al{-}O{-}Al(H_2O)_5]^{4+} + H^+ \rightleftharpoons [(H_2O)_5Al{-}\overset{H}{O}{-}Al(H_2O)_5]^{5+} \qquad (22)$$

Aceste două fenomene, denumite oxolațiune, respectiv olațiune, conduc la compuși polinucleari sau condensați sau, pe scurt, policationi [27].

Ionii rezultați prin disocierea produșilor mono și polinucleari, denumiți ioni bazici, pot fi considerați complecși și, ca atare, au proprietăți comparabile cu ale complecșilor în general.

Studiul mecanismului de hidroliză, în scopul stabilirii speciilor care rezultă, se bazează pe diferite metode, ca: măsurarea forței electromotoare, titrări conductometrice, ebulioscopie, spectrofotometrie, polarografie etc.

Pentru punerea în evidență a speciilor polinucleare s-au folosit, în general, metode specifice polimerilor înalți, cum ar fi metoda sedimentării la echilibru, metoda de difuziune a luminii, metode centrifugale etc. Cu ajutorul acestor metode s-a stabilit gradul de policondensare și încărcare a speciilor.

Reacțiile de hidroliză a ionilor de fier și aluminiu au fost studiate de mai mulți cercetători. Astfel, Zacek [26] cercetează reacția de hidroliză a Fe^{3+} și Al^{3+}, din punct de vedere cinetic, prin metode conductometrice.

Singley și Sullivan [10] au studiat hidroliza fierului în soluție apoasă, prin titrări potențiometrice, pentru speciile mononucleare care conțin

maximum 6 OH/Fe^{3+}. Ei au pus în evidență următoarele specii:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+};\ [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+};\ [Fe(H_2O)_4(OH)_2]^{+}$$

$$[Fe(H_2O)_3(OH)_3];\ [Fe(H_2O)(OH)_5]^{2-};\ [Fe(H_2O)_2(OH)_4]^{-};\ [Fe(OH)_6]^{3-}$$

Folosind și datele experimentale ale lui B l a c k și S i n g l e y [28], se ajunge la concluzia că $Fe(OH)_3$ este specia principală, la valori ale *p*H-ului care prezintă interes în tratarea apelor, la o concentrație de 1×10^{-3} M și devine de importanță minoră la soluții mai diluate. În domeniul *p*H = 3,4 — 4,2, domeniu optim pentru îndepărtarea culorii, această specie este predominantă alături de specii încărcate pozitiv.

Măsurătorile potențiometrice și de rezonanță magnetică protonică a soluțiilor ferice au dus la identificarea următorilor hidroxocomplecși [27]:

$$Fe(OH)^{2+};\ Fe(OH)_2^{+};\ Fe_2(OH)^{5+};\ Fe_2(OH)_2^{4+}$$

Pentru aluminiu, la *p*H < 4 se indică prezența ionului $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ [11]. Cu ridicarea *p*H-ului, în domeniul 4—7, este semnalat un produs de hidroliză tetravalent, iar la *p*H peste 7 apare o specie probabil bivalentă.

Din curbele de neutralizare, s-a găsit un produs de hidroliză cu raportul Al/OH = 1/2,5, căruia îi corespunde ionul complex $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$. La *p*H mai ridicat este probabilă existența ionilor $[Al_8(OH)_{22}]^{2+}$ și $[Al_8(OH)_{24}]$.

Încărcarea speciilor, în acest caz, a fost determinată din concentrația critică de coagulare, iar la *p*H-uri ridicate, inversiunea încărcării, cauzată de speciile de aluminiu, a fost investigată folosind coagularea și electroforeza.

Prezența anionilor influențează *p*H-ul optim de hidroliză [8] și coagulare [9]. Rezultatele experimentale au indicat o puternică influență a anionilor, cu tendință mare de coordinare (bazici), asupra *p*H-ului optim de hidroliză a sărurilor metalelor polivalente.

În absența anionilor coordinativi, ionul OH^- are tendința de a satisface cerințele coordinative ale ionului metalic. Dacă sînt prezenți alți anioni, capabili de a forma complecși cu ionul coagulant, aceștia vor concura pentru punctele coordinative cu ionul OH^- și-l vor substitui parțial sau complet, în reacția de neutralizare a sarcinilor cationului metalic. În acest caz, întrucît mai puțini ioni OH^- pătrund în rețeaua precipitatului, *p*H-ul optim de hidroliză va fi deplasat spre domenii mai acide. Acest efect este foarte pronunțat, de exemplu, în cazul anionului PO_4^{3-}.

Încorporarea anionilor, capabili de a forma complecși, în precipitat va modifica puternic relațiile de solubilitate. Este vorba aici, desigur, despre preponderența în procesul de coagulare a celor doi factori, fizic sau chimic. La anionii cu tendință de coordinare, factorul chimic are o pondere mai mare, față de comprimarea stratului dublu. Dacă anionii sînt slab bazici, comprimarea stratului dublu electric va fi predominantă.

Anionii Cl^- și SO_4^{2-} trebuie să fie intermediari între aceste două extreme.

Într-o lucrare a noastră [30], s-a studiat influența anionilor Cl^-, CH_3COO^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} asupra *p*H-ului optim de hidroliză și coagulare, a doi coagulanți complecși. Cercetările au arătat o corespondență bună între *p*H-ul optim de hidroliză și cel de coagulare, anionul Cl^- deplasînd cele două *p*H-uri spre domeniul neutru, iar ceilalți spre domeniul acid.

Din considerațiile prezentate pînă acum se poate conclude că procesul de coagulare este un proces complex, asupra căruia acționează o mulțime de parametri fizici și chimici. De aceea, pentru descrierea sa completă, este necesar să fie luați în considerare toți acești parametri.

La tratarea apelor, fiecare măsură luată trebuie să fie verificată prin determinări, pentru a corespunde în întregime scopului urmărit. Un astfel de control este simplu în unele procese, ca, de exemplu, la aprecierea calității dezacidulării, unde este suficientă determinarea *p*H-ului și a agresivității apei tratate [14].

În cazul coagulării, relațiile sînt mai complicate [14]. Totalitatea interdependențelor din acest proces se pot bine studia, în serii de experiențe de laborator (Jar test) [13]. Chiar și după punerea în funcție a unei instalații de coagulare trebuie făcute numeroase determinări, pentru a controla parametrii de funcționare. Un alt domeniu înspre care trebuie îndreptate cercetările este studiul teoretic al procesului. În această direcție, B a y l i s scria încă din anul 1923 [14]: „Dacă cu toată dezvoltarea rapidă a tratării apelor, trebuie efectuată o critică, atunci aceasta se referă la faptul că aproape toate eforturile au fost îndreptate spre dezvoltarea procedeelor și numai puține spre latura științifică a problemelor..." afirmație care, în parte, este valabilă și azi.

În general, criteriile de apreciere a încercărilor de coagulare nu pot fi riguros standardizate, datorită condițiilor foarte diferite și schimbătoare din practică. Totuși, se poate vorbi despre cîteva criterii general valabile de apreciere a coagulării [14]:

I. Parametrii care trebuie stabiliți prin cercetări experimentale: pretratarea apei (de exemplu preclorinarea), felul și cantitatea agentului de coagulare, adjuvanți de coagulare, condiții de dozare, condiții de amestecare și factori hidrodinamici, timpul de sedimentare, valoarea *p*H-ului, potențialul zeta al agregatelor formate, temperatura de lucru.

II. Calitatea procesului de coagulare, care este dată de calitatea floculelor și de calitatea apei tratate [14].

Pentru calitatea floculelor s-au propus o serie de teste dintre care se pot aminti: viteza de formare, mărimea, viteza de sedimentare, filtrabilitatea, îngroșarea și deshidratabilitatea nămolului, conținutul de flocule al filtratului sau supernatantului, rezistența mecanică a floculelor, adsorbția metalelor grele etc.

Calitatea apei tratate se poate aprecia prin teste privind: turbiditatea reziduală, proprietățile organoleptice, prezența substanțelor organice, număr de germeni etc.

Cercetările privind aplicarea procesului de coagulare la tratarea apelor au urmărit, în general, stabilirea dozei optime de coagulant. În literatură sînt prezentate o serie de date experimentale privind această problemă [18]. Unii dintre autori, ca L a n g e l i e r au arătat influența turbidității asupra procesului de coagulare. K l a c k o a determinat cantitatea de coagulant în funcție de coloratia apei, iar N o v a k se ocupă de dependența cantității de coagulant, de valo-

maximum 6 OH/Fe^{3+}. Ei au pus în evidență următoarele specii:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+};\ [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+};\ [Fe(H_2O)_4(OH)_2]^{+}$$

$$[Fe(H_2O)_3(OH)_3];\ [Fe(H_2O)(OH)_5]^{2-};\ [Fe(H_2O)_2(OH)_4]^{-};\ [Fe(OH)_6]^{3-}$$

Folosind și datele experimentale ale lui B l a c k și S i n g l e y [28], se ajunge la concluzia că $Fe(OH)_3$ este specia principală, la valori ale *p*H-ului care prezintă interes în tratarea apelor, la o concentrație de 1×10^{-3} M și devine de importanță minoră la soluții mai diluate. În domeniul *p*H = 3,4 — 4,2, domeniu optim pentru îndepărtarea culorii, această specie este predominantă alături de specii încărcate pozitiv.

Măsurătorile potențiometrice și de rezonanță magnetică protonică a soluțiilor ferice au dus la identificarea următorilor hidroxocomplecși [27]:

$$Fe(OH)^{2+};\ Fe(OH)_2^{+};\ Fe_2(OH)^{5+};\ Fe_2(OH)_2^{4+}$$

Pentru aluminiu, la *p*H < 4 se indică prezența ionului $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ [11]. Cu ridicarea *p*H-ului, în domeniul 4—7, este semnalat un produs de hidroliză tetravalent, iar la *p*H peste 7 apare o specie probabil bivalentă.

Din curbele de neutralizare, s-a găsit un produs de hidroliză cu raportul Al/OH = 1/2,5, căruia îi corespunde ionul complex $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$. La *p*H mai ridicat este probabilă existența ionilor $[Al_8(OH)_{22}]^{2+}$ și $[Al_8(OH)_{24}]$.

Încărcarea speciilor, în acest caz, a fost determinată din concentrația critică de coagulare, iar la *p*H-uri ridicate, inversiunea încărcării, cauzată de speciile de aluminiu, a fost investigată folosind coagularea și electroforeza.

Prezența anionilor influențează *p*H-ul optim de hidroliză [8] și coagulare [9]. Rezultatele experimentale au indicat o puternică influență a anionilor, cu tendință mare de coordinare (bazici), asupra *p*H-ului optim de hidroliză a sărurilor metalelor polivalente.

În absența anionilor coordinativi, ionul OH^- are tendința de a satisface cerințele coordinative ale ionului metalic. Dacă sînt prezenți alți anioni, capabili de a forma complecși cu ionul coagulant, aceștia vor concura pentru punctele coordinative cu ionul OH^- și-l vor substitui parțial sau complet, în reacția de neutralizare a sarcinilor cationului metalic. În acest caz, întrucît mai puțini ioni OH^- pătrund în rețeaua precipitatului, *p*H-ul optim de hidroliză va fi deplasat spre domenii mai acide. Acest efect este foarte pronunțat, de exemplu, în cazul anionului PO_4^{3-}.

Încorporarea anionilor, capabili de a forma complecși, în precipitat va modifica puternic relațiile de solubilitate. Este vorba aici, desigur, despre preponderența în procesul de coagulare a celor doi factori, fizic sau chimic. La anionii cu tendință de coordinare, factorul chimic are o pondere mai mare, față de comprimarea stratului dublu. Dacă anionii sînt slab bazici, comprimarea stratului dublu electric va fi predominantă.

Anionii Cl^- și SO_4^{2-} trebuie să fie intermediari între aceste două extreme.

Într-o lucrare a noastră [30], s-a studiat influența anionilor Cl^-, CH_3COO^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} asupra *p*H-ului optim de hidroliză și coagulare, a doi coagulanți complecși. Cercetările au arătat o corespondență bună între *p*H-ul optim de hidroliză și cel de coagulare, anionul Cl^- deplasînd cele două *p*H-uri spre domeniul neutru, iar ceilalți spre domeniul acid.

Din considerațiile prezentate pînă acum se poate conclude că procesul de coagulare este un proces complex, asupra căruia acționează o mulțime de parametri fizici și chimici. De aceea, pentru descrierea sa completă, este necesar să fie luați în considerare toți acești parametri.

La tratarea apelor, fiecare măsură luată trebuie să fie verificată prin determinări, pentru a corespunde în întregime scopului urmărit. Un astfel de control este simplu în unele procese, ca, de exemplu, la aprecierea calității dezacidulării, unde este suficientă determinarea *p*H-ului și a agresivității apei tratate [14].

În cazul coagulării, relațiile sînt mai complicate [14]. Totalitatea interdependențelor din acest proces se pot bine studia, în serii de experiențe de laborator (Jar test) [13]. Chiar și după punerea în funcție a unei instalații de coagulare trebuie făcute numeroase determinări, pentru a controla parametrii de funcționare. Un alt domeniu înspre care trebuie îndreptate cercetările este studiul teoretic al procesului. În această direcție, B a y l i s scria încă din anul 1923 [14]: „Dacă cu toată dezvoltarea rapidă a tratării apelor, trebuie efectuată o critică, atunci aceasta se referă la faptul că aproape toate eforturile au fost îndreptate spre dezvoltarea procedeelor și numai puține spre latura științifică a problemelor..." afirmație care, în parte, este valabilă și azi.

În general, criteriile de apreciere a încercărilor de coagulare nu pot fi riguros standardizate, datorită condițiilor foarte diferite și schimbătoare din practică. Totuși, se poate vorbi despre cîteva criterii general valabile de apreciere a coagulării [14]:

I. Parametrii care trebuie stabiliți prin cercetări experimentale: pretratarea apei (de exemplu preclorinarea), felul și cantitatea agentului de coagulare, adjuvanți de coagulare, condiții de dozare, condiții de amestecare și factori hidrodinamici, timpul de sedimentare, valoarea *p*H-ului, potențialul zeta al agregatelor formate, temperatura de lucru.

II. Calitatea procesului de coagulare, care este dată de calitatea floculelor și de calitatea apei tratate [14].

Pentru calitatea floculelor s-au propus o serie de teste dintre care se pot aminti: viteza de formare, mărimea, viteza de sedimentare, filtrabilitatea, îngroșarea și deshidratabilitatea nămolului, conținutul de flocule al filtratului sau supernatantului, rezistența mecanică a floculelor, adsorbția metalelor grele etc.

Calitatea apei tratate se poate aprecia prin teste privind: turbiditatea reziduală, proprietățile organoleptice, prezența substanțelor organice, număr de germeni etc.

Cercetările privind aplicarea procesului de coagulare la tratarea apelor au urmărit, în general, stabilirea dozei optime de coagulant. În literatură sînt prezentate o serie de date experimentale privind această problemă [18]. Unii dintre autori, ca L a n g e l i e r au arătat influența turbidității asupra procesului de coagulare. K l a c k o a determinat cantitatea de coagulant în funcție de coloratia apei, iar N o v a k se ocupă de dependența cantității de coagulant, de valo-

rile polarografice, ale coeficientului de limpezire și de oxidabilitate a apei.

Cocheci și colaboratorii [18] au stabilit o relație pentru determinarea dozei optime de coagulant pentru ape cu turbidități cuprinse între 0 și 100° SiO_2:

$$G = K_0 + K_1 T + K_2 O_{xd} + K_3 (M_{k_{18}} - k_{18}) \qquad (23)$$

în care:

G este cantitatea de coagulant, mg/dm³;
T — turbiditatea apei de cercetat, °SiO_2;
O_{xd} — oxidabilitatea apei, mg $KMnO_4$/dm³;
M_{k18} — conductibilitatea medie a apei;
k_{18} — conductibilitatea apei la 18°C;
K_0, K_1, K_2 și K_3 — coeficienți care sînt funcție de turbiditatea apei și de coagulantul folosit.

Aceste relații au aplicabilitate limitată, doza de coagulant determinîndu-se obișnuit pe cale experimentală.

Întrucît parametrii și criteriile expuse mai înainte sînt, în general, urmărite de majoritatea cercetătorilor din acest domeniu, nu se va insista asupra lor.

În această direcție vor fi făcute doar cîteva considerații asupra potențialului zeta, problemă mult controversată în ultimul timp.

Valoarea potențialului zeta poate fi determinată prin măsurători electrocinetice. Electroforeza este fenomenul pe baza căruia se determină, în mod curent, semnul sarcinii solilor și valoarea reală a potențialului zeta. Acesta din urmă este legat de viteza de transport a coloidului, care se poate urmări optic, prin două metode principale:

1. Metoda micro — sau ultramicroscopică (microelectroforeză).
2. Metoda stratului de separație mobil sau macroscopică (macroelectroforeza) [19].

Pentru a lega viteza electroforetică a particulelor coloidale de potențialul zeta, se folosesc următoarele relații:

$$\xi = u \cdot \frac{6 \pi \eta}{\varepsilon} \qquad (24)$$

denumită relația lui Hückel (1924) [20], pentru particule foarte mici;

$$\xi = u \cdot \frac{4 \pi \eta}{\varepsilon} \qquad (25)$$

denumită relația lui Helhmoltz — Smoluchowski, valabilă pentru particule la care raportul $r/\delta > 100$ și independent de forma sferică a particulelor.

În domeniul intermediar trebuie utilizat un factor care variază de la 4 la 6 în raport r/δ, factor determinat de Henry (1931) [15]. În relațiile date:

u este viteza particulei la o intensitate a cîmpului de 1 V/cm, sau mobilitate electroforetică;
η — viscozitatea mediului;
ε — constanta dielectrică a mediului.

Dacă în relația lui Smoluchowschi, se introduc valorile numerice pentru apă pură la 25°C și se transformă unitățile de potențial electrostatic în mV, atunci 1 $\frac{\mu/s}{V/cm}$ = 12,85 mV, și, deci:

$$\xi = 12{,}85\ u$$

Datorită simplificărilor mari și dificultăților care trebuie rezolvate pentru stabilirea legăturii dintre mobilitatea electroforetică și ξ, mulți autori consideră că este mai bine să se prezinte direct măsurătorile electroforetice, renunțînd complet la calcularea potențialului electrocinetic [15].

În literatura de specialitate [15, 20, 21, 22], sînt date numeroase exemple care arată cum pot fi folosite măsurătorile electroforetice în tehnologia apei, pentru aprecierea procesului de coagulare.

Valoarea medie a PZ într-un sistem coloidal natural este de — 13,9 mV, valorile extreme fiind de — 16,5 mV și, respectiv, — 12 mV (fig. 3).

Pilipovich [22] a urmărit fenomenul schimbării semnului mobilității electroforetice a caolinitului, prin adaos de sulfat de aluminiu (fig. 3). Coagularea a început înainte de atingerea PZ = 0, deci înaintea punctului izoelectric.

Riddick [15] dă următoarea corespondență între stabilitatea coloizilor și PZ, calculat din relația lui Smoluchowski:

Caracteristici de stabilitate	PZ, mV
Coagulare maximă	+ 3 pînă la 0
Coagulare foarte bună	— 1 pînă la — 4
Coagulare mediocră	— 5 pînă la —10
Prag de coagulare	—11 pînă la —20
Stabilitate slabă	—21 pînă la —30
Stabilitate medie	—31 pînă la —40
Stabilitate bună	—41 pînă la —50
Stabilitate foarte bună	—51 pînă la —60
Stabilitate excelentă	—61 pînă la —80
Stabilitate maximală	peste —81

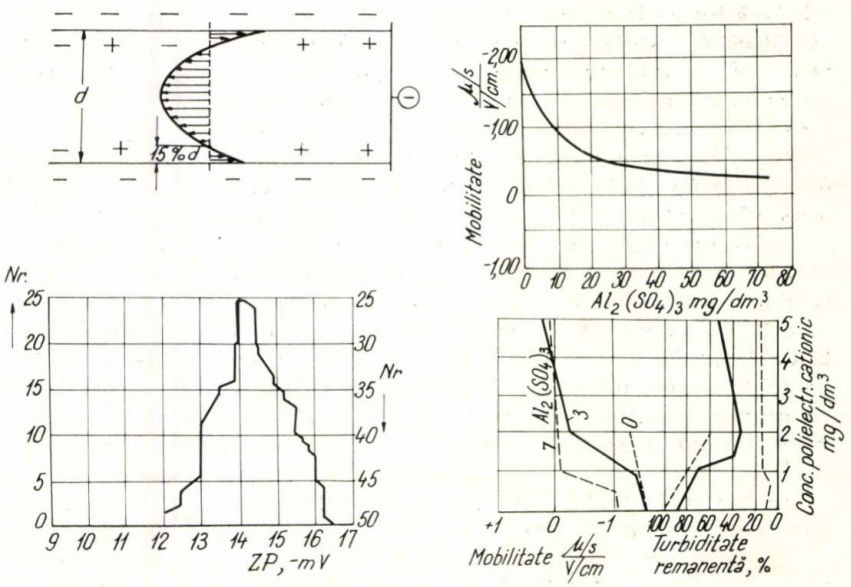


Fig. 3.

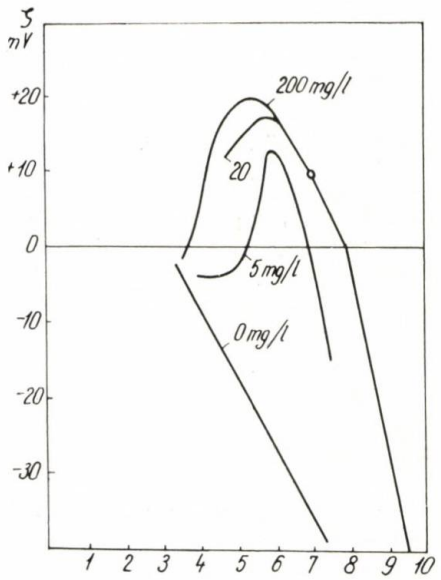


Fig. 4.

Trebuie subliniat faptul că, după începerea coagulării, nu se măsoară de fapt PZ modificat al particulei coloidale inițiale, ci acela al unor aglomerate, care în multe cazuri s-au format prin acțiunea coagulantului asupra coloizilor.

Black, Sidney și Hannah [23] arată cum se schimbă mobilitatea electroforetică a unor particule de caolinit, prin adăugarea unei cantități mici de polielectrolit cationic la sarea de aluminiu (fig. 3). Micșorarea mobilității depinde atît de concentrația polielectrolitului, cît și de cea a sulfatului de aluminiu. Fără sulfat de aluminiu, efectul cationitului este foarte slab.

Mattson [22], prin studii de electroforeză, a stabilit că produșii de hidroliză ai sărurilor de aluminiu sînt cei mai eficienți pentru neutralizarea PZ a particulelor de argilă. După datele lui, coagularea are loc cu mult înainte de punctul izoelectric.

Packham [15] arată că nu există întotdeauna o legătură între PZ și capacitatea de coagulare (fig. 4). Din figură, se observă că sulfatul de aluminiu are o influență puternică asupra PZ. Urmărind, însă, procesul s-a observat că coagularea optimă are loc la pH = 7,1, pentru o doză de 25 mg sulfat de aluminiu. În aceste condiții, PZ este + 10 mV. La PZ=0 nu s-a observat nici o coagulare. Acesta este un argument care sugerează că particulele se pot aglomera și prin alte mecanisme, decît mecanismul coagulării pur fizice.

Cu toate acestea, măsurarea mobilității electroforetice a particulelor coloidale sau a aglomeratelor mici poate da în multe cazuri indicații asupra stabilității acestor particule, a necesarului de reactivi și asupra cineticii coagulării.

Din cele expuse, rezultă clar numărul mare de factori fizici, chimici și mecanici care trebuie avuți în vedere, pentru a caracteriza complet fenomenele ce au loc la coagularea apelor. Sîntem încă destul de departe pentru a răspunde complet întrebărilor pe care le ridică teoria acestui proces. Azi, chiar și în unele cazuri mai simple, în acest domeniu, stau față în față puncte de vedere diferite, ceea ce a făcut pe cunoscutul cercetător Packham să spună o dată, sarcastic și voit exagerat: „Aici, evident, nu există decît o singură lege general valabilă și după ea fiecare apă trebuie tratată după legile ei proprii".

Bibliografie

1. Holluta, J. Zur Geschichte der Chemie und Technologie des Wassers. Veröffentlichungen der Abteilung und des Lehrstuhls für Wasserchemie. T. H. Karlsruhe, nr. 4, 1969, p. 1—24.
2. Hahn, H. Vom Wasser, **33**, 1966, p. 173.
3. Sontheimer, H. Aufgaben und Probleme bei der Anwendung der Flockung in der Wassertechnologie. Veröffentlichungen der Abteilung und des Lerstuhls für Wasserchemie T. H. Karlsruhe, nr. **3**, 1967 p. 1—7.
4. Sontheimer, H. Gegenüberstellung und Bedeutung von Koagulation und Flocculation. Veröffentlichungen der Abteilung und des Lehrstuhls für Wasserchemie. T. H. Karlsruhe. nr. 3, 1967, p. 55—61.
5. Haberer, K. Möglichkeiten und Grenzen der Steuerung von Flockungsanlagen. Veröffentlichungen der Abteilung und des Lerstuhls für Wasserchemie. T. H. Karlsruhe, nr. 3, 1967, p. 224—259.
6. Stumm, W. și Hahn, H. Kinetik der Flockung. Veröffentlichungen der Abteilung und des Lehrstuhls für Wasserchemie. T. H. Karlsruhe, nr. 3, 1967, p. 98—128.
7. Stumm, W. și O'Melia, C. Stoechiometria coagulării. J.A.W.W.A. mai 1965, p. 514—538.
8. Stumm, W. și Morgan, J. I. Aspecte chimice ale coagulării. J.A.W.W.A. aug. 1962. p. 971—994.
9. Axt, G. Chemische Vorgänge bei der Flockung. Veröffentlichungen der Abteilung und des Lehrstuhls für Wasserchemie T. H. Karlsruhe, nr. 3, 1967, p. 35—54.
10. Singley, J. E. și Sullivan, J. H. Reacțiile ionilor metalici în soluție diluată; recalcularea datelor hidrolizei Fe (III). J.A.W.W.A. 61, nr. 4, 1969, p. 190—192.
11. Matjevici, E., Mathai, K. G., Kerkes, M. și Ottewill, R. H. Punerea în evidență a hidrolizei ionilor metalici la coagulare. În: J. Phys. Chem. **65**, 1961, p. 826.
12. Cohen, J. M. Polielectroliți naturali și sintetici ca adjuvanți de coagulare, J.A.W.W.A., mai 1957.
13. Cohen, J. M. Improved Jar Test Procedure. J.A.W.W.A., noiemb. 1957, p. 1425—1431.
14. Kölle, W. Beurteilung von Flockungseffekte. Veröffentlichungen der Abteilung und des Lehrstuhls für Wasserchemie. T. H. Karlsruhe, nr. 3, 1967, p. 66—97.
15. Schäfer, W. Zetapotențial und Koagulation. Veröffentlichungen der Abteilung und des Lehrstuhls für Wasserchemie T. H. Karlsruhe. nr. 3, 1967, p. 8—34.
16. Chireev, V. A. Curs de chimie-fizică. Ed. tehnică, București, 1954.
17. Oehler, K. E. Struktur, Wirksamkeit und praktische Anwendung von Flockungshilfsmitteln. Veröffentlichungen der Abteilung und des Lehrstuhls für Wasserchemie T. H. Karlsruhe nr. 3, 1967, p. 129—149.
18. Cocheci, V., Horescu, I., Pârvu, I., Taubert, R. și Winter, F. Contribuții la studiul procesului de limpezire a apei. Buletin științific și tehnic al I. P. Timișoara **7**, 1962, (22), p. 249—255.
19. Tilenschi, S. T. Chimie coloidală. Ed. tehnică, București, 1964.
20. Riddick, Th. M. Potențialul zeta și aplicațiile lui în cazul apelor dificile. J.A.W.W.A. aug., 1961, p. 1018.
21. Black, A. P. și Smith, A. L. Determinarea mobilității particulelor coloidale prin microelectroforeză. J.A.W.W.A. aug., 1962, p. 926.
22. Pilipovici, J. B., Black, A. P., Eidness, T. A. și Stearns T. W. Studii electroforetice asupra coagulării. J.A.W.W.A., nov. 1958.
23. Black, A. P., Singley, J. E. și Hannach, A. J.A.W.W.A. april., 1961.
24. Hunt, P. J. Metal ions in aqueous solution, W. A. Benjamin inc. New York 1963.
25. Glimblett, F. G. R. Inorganic polimer chemistry. London Buterworth., 1963.
26. Zacek, K. Ein Beitrag zur Kinetik der Hydrolyse von dreiwertigen Eisen-und Aluminiumsalze. Veröffentlichungen der Abteilung und des Lehrstuhls für Wasserchemie, T. H. Karlsruhe, nr. 3, 1967, p. 61—65.
27. Ropars, C., Rouge, M., Lexa, D. J. și Momentean, H. În: J. Chem. Phys. **65**, 1968, p. 816.
28. Black, A. P., Singley, J. E. și Hannach, A. În: J.A.W.W.A., ian. 1964, p. 98—116.
29. Cocheci, V. Studii asupra unor coagulanți pentru tratarea apei. I. Asupra hidrolizei și determinării pH-ului optim de hidroliză a doi coagulanți. Materialele Congresului al 39-lea de chimie industrială. București, **1**, 1970, p. 4/7.
30. Cocheci, V. Studii asupra unor coagulanți pentru tratarea apei. II. Materialele Congresului al 39-lea de chimie industrială. București, **1**, 1970, p. 4/15.

Gheorghiţa I. Jinescu

Influenţa structurii stratului asupra eficienţei proceselor realizate în strat fluidizat

Aplicarea tehnicii fluidizării permite realizarea de procese continue cu mase solide sub formă de granule sau de praf, cu posibilităţi mărite de automatizare. Aceasta a condus la utilizarea fluidizării pe scară largă şi, corespunzător la intensificarea studiului acestui proces şi al parametrilor care o influenţează.

Realizarea proceselor chimice sau fizice în strat fluidizat poate fi urmărită şi corectată, prin acţionarea asupra parametrilor de care depinde modul lor de funcţionare. Dintre parametrii, calitatea fluidizării, respectiv structura stratului fluidizat, are o importanţă deosebită asupra bunului mers al procesului respectiv.

În literatură se cunosc puţine lucrări care abordează procesele de transfer de masă, de căldură sau procesele chimice desfăşurate în strat fluidizat, legat de structura acestuia [1—9], deşi este cunoscut faptul că aceste procese depind în mod esenţial de dinamica fazelor stratului, de structura lui.

I. Procese catalitice

Reacţiile catalitice sînt mult avantajate prin folosirea tehnicii fluidizării, deoarece stratul fluidizat măreşte suprafaţa solidului pusă în contact intim cu reactanţii şi creează posibilitatea menţinerii temperaturii constante sau uniforme în toată masa stratului. Efectele obţinute sînt: mărirea selectivităţii catalizatorului, eliminarea reacţiilor secundare şi afectează pozitiv viaţa catalizatorului.

Structura stratului fluidizat reprezintă parametrul care condiţionează, în principal, natura contactului între faze. Stratul fluidizat omogen (în fluidizarea cu lichide) şi stratul fluidizat cvasiomogen [1, 10, 11] (în fluidizarea cu gaze) permit, conform definiţiilor lor, realizarea unui contact intim fluid-particulă solidă. În straturile fluidizate cu gaze, prezenţa bulelor creează posibilitatea, nedorită, ca gazul din bule să by-passeze total sau parţial particulele, ducînd la micşorarea eficienţei contactului. În cazul straturilor formate din particule mici, în care forţele interparticule sînt mari, bulele de gaz sînt stabile, ele crescînd pe înălţimea stratului prin contopire, excluzînd contactul catalizator — gaz.

În straturile formate din particule mari, în care forţele interparticule sînt neglijabile, bulele de gaz cresc de-a lungul stratului, pe seama gazului din faza densă; prezenţa bulelor are acelaşi efect negativ ca şi la straturile formate din particule mici. La viteze mari, însă, predomină bule nestabile [1] în care există o ploaie de solid, ceea ce duce la îmbunătăţirea contactului cu catalizatorul solid.

Cu creşterea vitezei agentului de fluidizare, apar două efecte contradictorii. Creşte numărul bulelor de gaz (deoarece, conform modelului bifazic, excesul de gaz peste cantitatea minimă de fluidizare trece prin strat sub forme de bule), care, by — passînd stratul duce la micşorarea randamentului conversiei chimice, a transferului de masă şi de căldură, în general. Creşte agitaţia particulelor în zonele de contactare, fapt care duce la îmbunătăţirea transferului de masă şi de căldură. Preponderenţa unuia sau altuia dintre efecte depinde de condiţiile de lucru.

La viteze mici ale gazului de fluidizare, aspectul circulaţiei fazelor este complet diferit. Se micşorează numărul şi mărimea bulelor de gaz, particulele solide şi gazul circulînd în principal ascendent în centrul stratului şi descendent la marginea acestuia [12, 13].

Existenţa „back — mixing" — amestecarea inversă a fazei gazoase, indusă de circulaţia solidului — are ca efect negativ amestecarea produselor de reacţie cu reactanţii introduşi în strat, spre contactare.

Amestecarea fazei solide, ca fenomen indus primar de către circulaţia gazului, datorită capacităţii calorice relativ ridicate a solidelor, în comparaţie cu cea a gazelor, tinde să egalizeze temperaturile şi să reducă gradienţii interni de temperatură radiali şi longitudinali, favorizînd conversiile, care cer o temperatură de reacţie uniformă şi constantă, în strat.

Pe de altă parte, intensitatea amestecării solidelor în strat, în cazul materialelor friabile, poate duce la distrugerea granulaţiei prin frecarea excesivă pe care o induce.

În general, aceste influenţe complexe care se manifestă în straturile fluidizate, atît la viteze mici, cît şi la viteze mari ale agentului de fluidizare, sînt diminuate prin realizarea unei structuri de fluidizare mai apropiate de structura omogenă, caracterizată prin curgerea uniformă a fluidului prin stratul de particule.

II. Procese de transfer de masă

Considerînd ecuaţia generală a transferului de masă:

$$N = kA\Delta p \qquad (1)$$

se evidenţiază faptul că lucrul în sisteme fluidizate are o influenţă pozitivă asupra numărului de moli

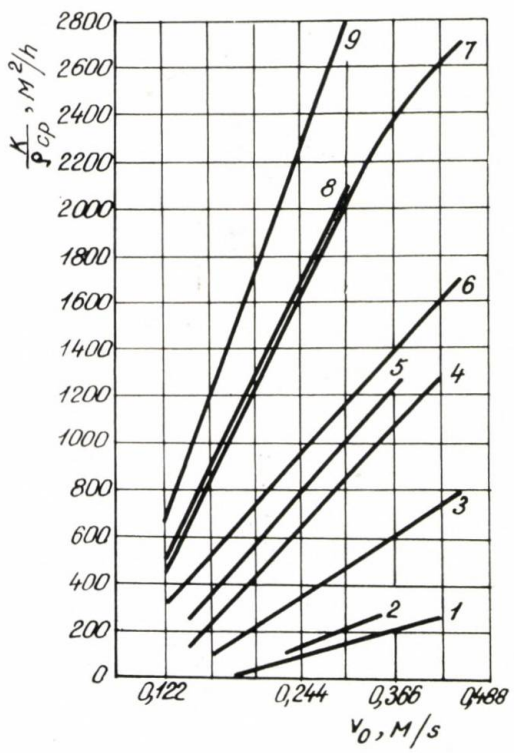


Fig. 1. Influența vitezei gazului asupra mărimii coeficientului de transfer de căldură pentru diferite sisteme [14]:
1 — aer — pulbere de aluminiu $d_p = 105-125$ μ; *2* — aer — sfere de sticlă $d_p = 503$ μ; *3* — aer — sfere de sticlă $d_p = 156$ μ; *4* — aer — sfere de sticlă $d_p = 78$ μ; *5* — aer — sfere de sticlă $d_p = 75-85$ μ, *8* — aer — microsfere de catalizator; *9* — freon F. 12 — microsfere de catalizator.

de substanță transmisă N, prin mărirea suprafeței de contact A, și o influență negativă, prin micșorarea forțelor motrice ale transferului, Δp (sau Δc), datorită amestecării solidului și fluidelor.

Se remarcă faptul că fluidizarea nu modifică unele trepte din transferul de masă fluid-particule solide, ca, de exemplu: difuziunea în porii solidului, adsorbția sau desorbția pe suprafața internă a solidului, reacția cu solidul. Singura diferență care însoțește schimbarea regimului de lucru constă în variația vitezei transportului de masă prin fluid, către suprafața exterioară a particulei solide.

Influența structurii stratului fluidizat în procesele de transfer de masă este evidențiată de rezultatele experimentale redate în lucrările [6, 8, 9].

R e s n i c k și W h i t e [8], studiind transferul de masă pe desorbția naftalinei fluidizate cu aer, CO_2, H_2, au găsit că factorul de transfer de substanță definit de relația:

$$J = \frac{k\ p_{gf}\ S_c^{2/3}}{G} \qquad (2)$$

crește în regiunea stratului fluidizat omogen și are valori descrescătoare cu mărirea neomogenității stratului. Referitor la valorile coeficientului de transfer de masă R, acestea cresc cu viteza agentului de fluidizare mai rapid în straturi cu structuri omogene decît în straturi neomogene sau fixe.

B a d e a [9] indică influența structurii stratului fluidizat asupra transferului de substanță gaz-solid, arătînd că nu poate fi vorba de un coeficient de transfer de substanță gaz-solid raportat la întregul strat, ci numai de un coeficient de transfer de substanță în faza continuă a stratului.

III. Procese de transfer de căldură

Aplicațiile transferului de căldură în stratul fluidizat sînt numeroase, solicitînd toate tipurile fundamentale de transfer de căldură, și anume:

1) între particule solide și fluid, pentru operațiile:
— fizice, dezvoltînd simultan transfer de căldură și de masă;
— în care transferul de căldură este necesar inducerii sau susținerii unei reacții chimice;
— de recuperare a căldurii fără transfer de masă sau reacție chimică;
2) între stratul fluidizat și o suprafață de schimb caloric interioară sau exterioară stratului;
3) între diferite puncte în interiorul stratului fluidizat.

1. *Transfer de căldură fluid—particulă individuală*

Din literatura de specialitate se remarcă lucrările [1—4, 14], care au tratat problemele transferului de căldură în strînsă legătură cu structura stratului fluidizat. În acestea se arată că intensitatea transferului de căldură fluid-particulă depinde de gradul de amestecare a fazelor în strat, de omogenitatea sau neomogenitatea stratului. În fluidizarea neomogenă în ceea ce privește transferul de căldură lucrurile se petrec ca și cum două faze schimbă căldura în particulele solide: o fază continuă, alcătuită din fracțiunea de gaz care trece prin agregatele de particule, și o fază discontinuă, reprezentată de fracțiunea de gaz care străbate stratul sub formă de bule. Bulele de gaz, fiind o cale de by-pass a gazului, nu participă la transfer în aceeași măsură ca gazul din faza continuă. T e o r e a n u [1], R u c k e n s t e i n și T e o r e a n u [3, 4] precizează că valorile mici obținute la fluidizarea cu gaze pentru coeficientul mediu de transfer α', definit de ecuația:

$$q = \alpha' (t - T) \qquad (3)$$

în care:

t este temperatura gazului la ieșire din strat;

T — temperatura particulelor solide, se explică prin existența neomogenităților stratului. Ei definesc un coeficient de transfer de căldură între gaz și particulele solide, în agregatele de particule considerate cu structură omogenă, care se poate calcula cu relațiile stabilite pentru fluidizarea omogenă.

Influența structurii stratului fluidizat cu gaze asupra transferului gaz-particule solide este urmărită experimental de L e w i s și colaboratori [14], prin variația parametrilor de care depinde, în principal, structura stratului, și anume: diametrul particulelor, spectrul granulometric, forma particulelor, densitatea particulelor solide, viscozitatea gazului, în funcție de viteza gazului se observă:

Din figura 1, în care sînt redate rezultatele experimentale [14] se observă că valori mai mari pentru

coeficientul de transfer de căldură k s-au obținut pentru granulometrie mai largă a stratului (curba *5*, comparativ cu dreptele *2—4*), pentru straturi de particule de formă regulată (dreapta *3*, comparativ cu dreapta *1*), pentru densități mai mici ale particulelor solide (*7*, comparativ cu *4*), cu mărirea viscozității gazului (dreapta *9* comparativ cu *8*), condiții în care structura stratului este mai omogenă.

Fluidizînd cu lichide [10], care mențin o structură mai omogenă a stratului fluidizat, s-au obținut coeficienți de transfer de căldură însemnat mai mari (575—3020 kcal/m². h. grd.), față de fluidizarea cu gaze, neomogenă (1 kcal/m². h. grd.) [15—18].

2. *Transfer de căldură între stratul fluidizat în ansamblu și o suprafață de schimb caloric*

Intensitatea transferului termic dintre stratul fluidizat și o suprafață de schimb caloric depinde de geometria sistemului și de structura intimă a stratului.

În stratul fluidizat neomogen, bulele tind să se deplaseze ascendent în strat în zona centrală, avînd asupra suprafețelor de transfer imersate în strat un efect complex. Formarea bulelor mari reduce suprafața de contact dintre faza continuă a stratului și elementul de schimb, micșorînd astfel fluxul caloric. Pe de altă parte, mișcarea particulelor la nivelul suprafeței de schimb caloric este activată, prin aceasta mărind transferul de căldură.

Coeficientul de transfer crește cu viteza gazului, atingînd un maxim, apoi scade cu creșterea ulterioară a vitezei, ceea ce se explică astfel: mărirea turbulenței stratului-limită lîngă suprafața de schimb caloric cu creșterea vitezei gazului favorizează transferul, însă peste o anumită limită efectul este contrabalansat de formarea unor bule mari de gaz, care micșorează suprafața de contact cu elementul încălzitor (fig. 2) [19, 20].

În general, oriunde este implicat transferul de căldură între stratul în ansamblu și suprafețe limitate, intensificarea mișcării particulelor peste suprafețele de transfer de căldură va mări coeficientul de transfer de căldură al filmului în mod apreciabil.

3. *Transfer de căldură între diferite puncte în strat*

În interiorul stratului fluidizat, transferul de căldură de la un punct la altul este foarte intens.

Capacitatea calorică relativ ridicată a solidelor, în comparație cu cea a gazului de fluidizare, amestecarea particulelor solide în stratul fluidizat tind să egalizeze practic temperaturile în stratul fluidizat, neexistînd gradienți importanți de temperatură longitudinali, axiali sau în orice altă direcție.

★

În concluzie, deoarece majoritatea aplicațiilor industriale ale fluidizării utilizează ca agent de fluidizare gazele, structura neomogenă a straturilor este caracteristică. Prezența neomogenităților stabile și amestecarea intensivă a fazelor prin intensificarea curenților de circulație convectivă cu creșterea vitezei gazului constituie fenomene nedorite, cu acțiune negativă asupra transferului de masă, de căldură și conversiei chimice.

Rezultă că, practic, un strat fluidizat este mai util, dacă structura lui îndeplinește condițiile unei

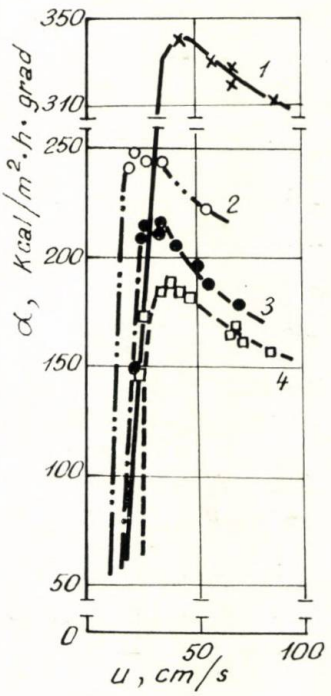


Fig. 2. Dependența coeficientului de transfer termic de viteza gazului de fluidizare [19, 20]:
1 — plumb, $d_p = 0{,}1-0{,}15$ mm; *2* — aluminiu, $d_p = 0{,}22-0{,}4$ mm; *3* — aluminiu, $d_p = 0{,}4-0{,}5$ mm; *4* — aluminiu, $d_p = 0{,}5-1$ mm.

structuri omogene — o dispersie cît mai bună gaz — particule individuale și o intensificare a mișcării local dezordonate a particulelor, care duce la o amestecare difuzională cît mai bună gaz-particule individuale. Ambele condiții duc la realizarea unui contact intim fluid-particulă, cu intensificarea proceselor de transfer.

★

Printre încercările de îmbunătățire a structurii stratului fluidizat se înscrie și folosirea vibrațiilor mecanice, utilizate prima dată sub forma vibrării coloanei de fluidizare de către Bratu și colaboratorii [21]. În lucrările ulterioare, s-a demonstrat experimental că vibrațiile verticale lărgesc domeniul de existență a stratului fluidizat, micșorînd viteza minimă de fluidizare [21—24], și îmbunătățesc structura stratului fluidizat [25], influențînd, deci, pozitiv transferul de căldură între gaz și particulele stratului [26].

IV. Proprietățile și structura stratului fluidizat vibrat

Este interesant să se urmărească influența vibrațiilor verticale asupra structurii stratului fluidizat în domeniul vitezelor mari de fluidizare (5—100 ori viteza minimă de fluidizare), caracteristice proceselor industriale, deoarece aceste viteze conferă stratului un aspect puternic neomogen.

În cele ce urmează sînt prezentate informațiile în legătură cu structura stratului fluidizat vibrat, comparativ cu structura stratului fluidizat nevibrat, obținute prin studiul transferului termic gaz-particule solide.

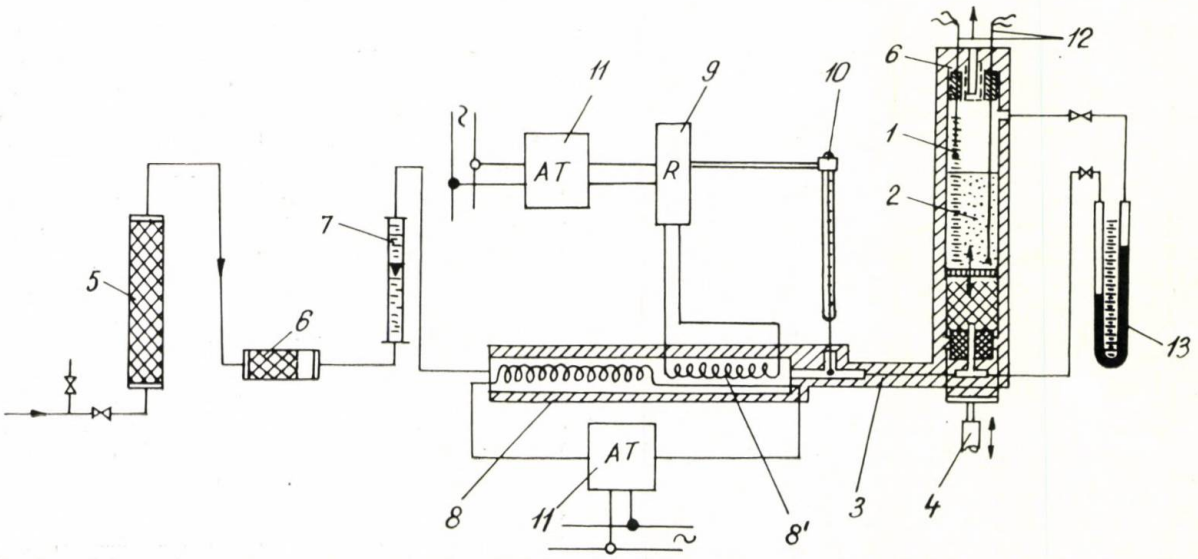


Fig. 3. — Schema instalației de laborator pentru studiul transferului de căldură între particulele solide și gazul de fluidizare în condiții vibrate:

1 — coloană de fluidizare; *2* — strat de particule solide; *3* — izolație termică; *4* — legătură la vibratorul mecanic; *5* — uscător de aer; *6* — filtru de aer; *7* — debitmetru; *8.8'* — rezistențe electrice; *9* — releu; *10* — termometru de contact; *11* — autransformator; *12* — termocupluri; *13* — manometru diferențial.

1. *Descrierea instalației experimentale*

Instalația experimentală utilizată (fig. 3) este alcătuită din aparatele uzuale în fluidizare: coloană de fluidizare *(1)* filtru de aer *(6)*, debitmetru *(7)*, manometru diferențial *(8)*, la care s-a adăugat un sistem de încălzire și de menținere constantă a temperaturii, format dintr-o rezistență electrică *(9)*, o rezistență electrică suplimentară *(9')*, pusă în circuit cu un releu *(10)* și cu un termometru cu contact *(11)* și două autotransformatoare *(12)*. Coloana de fluidizare este izolată termic *(3)* față de mediul exterior; printr-o fantă în izolația termică, se observă structura stratului fluidizat.

Temperatura aerului la baza stratului și după ieșirea din strat s-a măsurat cu ajutorul a două termocupluri cromel-copel *(14)*, care cu ajutorul galvanometrului cu oglindă *(13)* indică temperatura cu o precizie de 0,1°C.

2. *Modul de realizare a determinărilor experimentale*

Agentul de fluidizare (aerul încălzit în corpul de încălzire la temperatura dorită) este lăsat să circule la o viteză controlată în coloana goală, pînă la stabilirea regimului termic staționar. În acest moment, considerat inițial, se introduc particulele solide reci și, în condițiile stabilite pentru fluidizarea simplă sau vibrată, se citește în mod continuu temperatura aerului la ieșirea din strat. Temperatura aerului la intrare este menținută constant.

Din cauza diferenței de temperatură dintre gazul cald și particulele solide reci, căldura se transmite de la gaz la particule. Pe măsură ce temperatura particulelor crește, diferența de temperatură dintre gaz și particulele solide devine din ce în ce mai mică. Temperatura gazului ce părăsește coloana crește cu timpul, tinzînd în final către o valoare de echilibru, cînd temperatura gazului devine practic identică cu aceea a particulelor stratului.

3. *Rezultate experimentale și discuții*

Condițiile determinărilor experimentale sînt conținute în tabela 1. Din cauza complexității fenomenului, s-au reținut drept variabile independente:

— debitul de gaz de fluidizare, cunoscut fiind faptul că, variind gradul de fluidizare, u/u_m, se pot obține aspecte diferite ale structurii stratului;

— caracteristicile vibrației (amplitudine și frecvență), scopul determinărilor experimentale fiind stabilirea influenței vibrațiilor verticale asupra structurii stratului. S-a lucrat la două debite de gaz de fluidizare, deoarece prin variația caracteristicilor vibrației se micșorează viteza minimă de fluidizare, fapt care duce la o variație largă a valorilor gradului de fluidizare ($u/u_{mv} \in 1$—40).

Curbele obținute pentru fiecare determinare experimentală din tabela 1, în care s-a reprezentat temperatura de ieșire a gazului în funcție de timp, sînt redate în figurile 4—8.

În lucrările [1—4], Ruckenstein și Teoreanu dovedesc că cea mai mare parte din cantitatea de căldură este transmisă de la gaz la particulele solide în faza continuă a stratului și că cei doi componenți (particule solide și gaz) care constituie această fază au practic aceeași temperatură, t', diferită de temperatura medie, t, a gazului la ieșirea din strat.

În același timp, fracțiunea din debitul de gaz care străbate stratul sub formă de bule cedează particulelor solide o cantitate de căldură practic neglijabilă, și, deci, temperatura acestei fracțiuni de gaz este practic egală cu temperatura, t_i, cu care gazul intră în stratul fluidizat.

Din aceste considerente rezultă, că temperatura medie, t, a gazului pe care o măsoară la ieșirea din strat este o medie a temperaturilor gazului din cele două faze (continuă și bule), dată de ecuația:

$$t = \xi t' + (1 - \xi)\, t_i \qquad (4)$$

în care ξ este fracțiunea din debitul de gaz care trece prin faza continuă a stratului.

Tabela 1. CONDIȚIILE DETERMINĂRILOR EXPERIMENTALE

Constante: Materialul fluidizat — marmură; Densitatea particulelor solide — $\varrho_p = 2{,}66$ g/cm^3; Diametrul particulelor solide — $d_p = 0{,}175$ mm; Agentul de fluidizare — aer; Temperatura aerului la intrare în strat — $t_i = 60$°C; Diametrul coloanei de fluidizare — $D = 50$ mm; Înălțimea stratului fix — $H_o = 80$ mm

Nr. crt.	Denumire	Simbol	DETERMINAREA EXPERIMENTALĂ																	
Variabile independente:																				
1	Debitul de gaz de fluidizare, kg/h	G_g	0,263	0,263	0,526	0,526	0,526	0,526	0,526	0,526	0,526	0,526	0,526	0,526	0,526	0,526	0,526	0,526	0,526	0,526
2	Amplitudinea vibrațiilor, mm	a	—	3	—	1	2	3	1	2	3	4	1	2	3	1	3			
3	Frecvența vibrațiilor, Hz	ν	—	16,2	—	16,2	16,2	16,2	18,2	28	28	28	38	38	38	50	26			
Variabile dependente:																				
1	Viteza minimă de fluidizare, m/s	$u_m(v)$	0,034	0,0146	0,034	0,030	0,0185	0,0146	0,0144	0,11	0,0087	0,006	0,0112	0,0072	0,0016	0,008	0,009 8			
2	Gradul de fluidizare	$\frac{u}{u_m(v)}$	1	2,33	2	2,27	3,68	4,67	4,73	6,2	7,85	11,3	6,07	9,15	42,5	8,5	6,9			
3	Înălțimea stratului fluidizat, mm	H_f	82	90	100	90	93	96	93	98	104	112	90	95	105	85	95			

Coeficientul de transfer, α', definit de ecuația (3) nu reprezintă procesul real de transfer de căldură (coeficientul de transfer de căldură, α, între gaz și particulele solide în faza continuă, considerată omogenă, este foarte mare 10^2—10^3 kcal/m^2. h. grd.).

Din aceste motive, forma curbelor din figurile 4—8 nu este afectată de coeficientul de transfer de căldură, ci, în special, de fracțiunea de gaz care trece prin strat sub formă de bule.

Din interpretarea curbelor experimentale t —τ (fig. 4—8) se desprind următoarele observații.

a. Concluzia generală care rezultă din variația în timp a temperaturii de ieșire a aerului de fluidizare este că se îmbunătățește transferul termic prin vibrarea verticală a stratului, deci, că se realizează structuri fluidizate mai omogene în întregul volum al stratului.

b. Panta curbelor de creștere a temperaturii de ieșire a gazului este, în general, mai mare în stratul vibrat, deci, timpul în care particulele solide vor atinge practic aceeași temperatură cu cea a gazului la intrare în strat (timpul de încălzire a unei șarje de material) este mai mic decît în stratul fluidizat nevibrat.

Astfel, și în cazul comparației între stratul fluidizat incipient (considerat omogen) și același strat fluidizat în condiții vibrate (accelerația vibratorie $a\omega^2 = 30{,}3$ m/s^2), deși în ultimul caz gradul de fluidizare devine $u/u_{mv} = 2{,}33$ (față de $u/u_m = 1$ în nevibrat) și teoretic o cantitate de gaz ar trebui să treacă prin strat sub forme de bule, rezultă că transferul termic este îmbunătățit în prezența vibrațiilor (fig. 4). În acest caz, deși accelerația mică de vibrare nu poate dispersa complet bulele de gaz pînă la „dizolvarea" lor în sistem, îmbunătățirea transferului termic (panta dreptei t —τ ascendente mai mare) se explică și prin mărirea agitației locale dezordonate a particulelor solide.

c. Menținînd debitul de gaz de fluidizare constant (deci debitul agentului termic), mărirea accelerației vibrațiilor are două acțiuni cu efect contrar asupra structurii stratului fluidizat, și anume:

— mărește gradul de fluidizare, deci cantitatea teoretică de gaz care ar trece prin strat sub formă de bule, prin micșorarea vitezei minime de fluidizare;

— se intensifică dispersarea bulelor de gaz pînă la „dizolvarea" lor în strat, cu realizarea unei structuri omogene, datorită forțelor de impact care se transmit particulelor solide și care micșorează forțele interparticule.

În figura 5, forma și pantele curbelor t —τ în condiții vibrate sînt aproape identice cu dependența t —τ în condiții nevibrate. Aceasta se explică prin accelerațiile vibratorii mici (deci cu slab efect în spargerea bulelor) și prin gradele de fluidizare ce cresc de la 2 în stratul fluidizat nevibrat la 4,67 în stratul fluidizat vibrat, cu același debit de gaz. Se observă totuși că panta curbelor t —τ este mai mare în stratul fluidizat vibrat, față de stratul fluidizat nevibrat, mai ales la grade de fluidizare apropiate (determinările experimentale *3* și *4* din tabela 1) sau la accelerații vibratorii mai mari (determinarea experimentală *6* din tabela 1).

Pentru a evalua influența vibrațiilor asupra transferului termic gaz-particule solide (inclusiv deci asupra structurii stratului), este necesar să se defi-

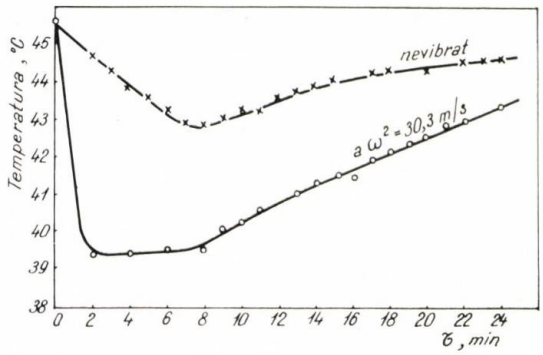


Fig. 4. Variaţia temperaturii de ieşire a gazului de fluidizare cu timpul, în determinările experimentale 1 şi 2 din tabela 1.

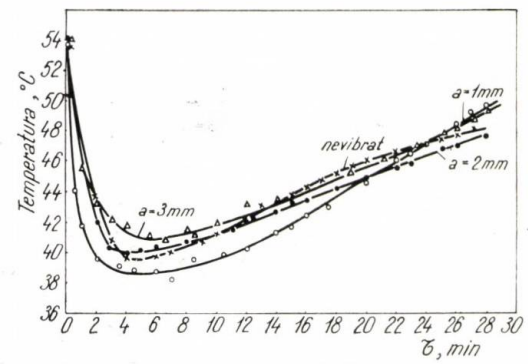


Fig. 5. Variaţia temperaturii de ieşire a gazului de fluidizare cu timpul, în determinările experimentale 3 (nevibrat) şi 4—6 (vibrat) din tabela 1; frecvenţa de vibrare constantă $\nu = 16{,}2$ Hz.

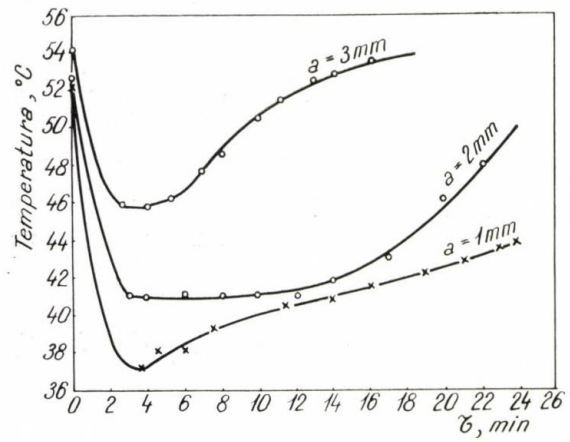


Fig. 6. Variaţia temperaturii de ieşire a gazului de fluidizare cu timpul, în determinările experimentale 7—10 din tabela 1. Variabila grupului de determinări este amplitudinea vibraţiilor la frecvenţă constantă $\nu = 28$ Hz.

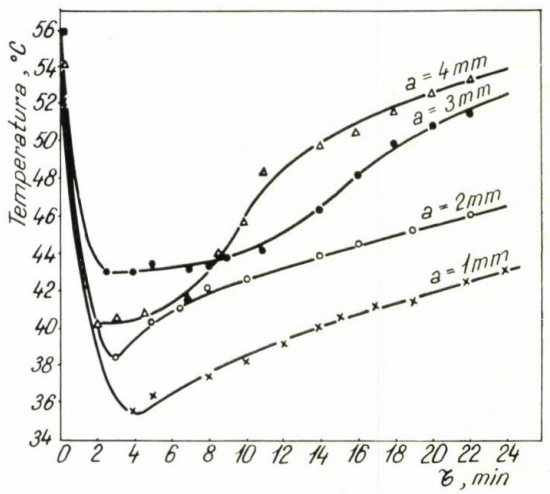


Fig. 7. Variaţia $t - \tau$ în determinările experimentale 11—13 din tabela 1. Variabila — amplitudinea vibraţiilor la frecvenţa constantă $\nu = 38$ Hz.

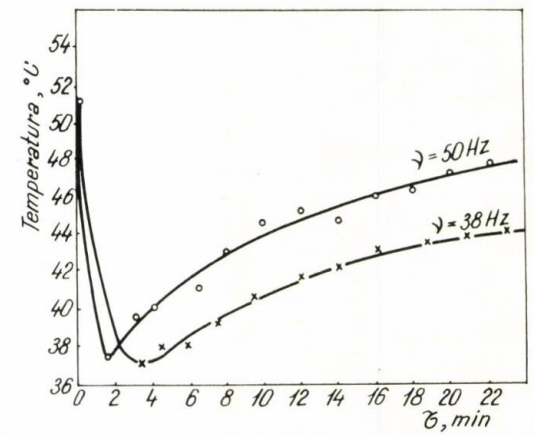


Fig. 8. Variaţia $t - \tau$ în determinările experimentale 11, 14 din tabela 1. Variabila — frecvenţa de vibrare, la amplitudine constantă $a = 1$ mm.

nească o mărime care să ţină seamă de mărirea gradului de fluidizare.

d. Referitor la influenţa caracteristicilor de vibrare asupra transferului termic, rezultă că transferul termic se intensifică prin mărirea amplitudinii (fig. 6—7), precum şi a frecvenţei vibraţiilor (fig. 8).

Din figurile 6—8, se remarcă influenţa mai puternică, în sensul accelerării transferului de căldură (respectiv în omogenizarea structurii stratului), al creşterii amplitudinii mişcării (fig. 6 şi 7), comparativ cu influenţa creşterii frecvenţei de vibrare (fig. 8).

Observaţiile vizuale efectuate simultan cu transferul termic susţin aceste concluzii. Pe măsură ce acceleraţia vibratorie creşte, numărul, dimensiunile şi frecvenţa bulelor de gaz se micşorează. Astfel, diametrul bulelor de gaz variază de la 5 la 15 mm în stratul fluidizat nevibrat, la 3—1 mm în stratul fluidizat vibrat, pînă la „dizolvarea" (dispersarea) lor totală. Datorită faptului că forţa de vibrare ce acţionează asupra particulelor solide este maximă la baza stratului şi se transmite apoi ca într-un mediu compresibil, bulele apar nu la baza stratului, ci într-o zonă medie pe înălţimea stratului şi au o viaţă foarte scurtă.

Din cauza dimensiunilor mici ale bulelor de gaz sau a absenţei lor, aspectul stratului fluidizat vibrat este aspectul unui lichid în fierbere liniştită în tot volumul.

Efectul vibrațiilor verticale de omogenizare a structurii stratului fluidizat cu gaze se explică prin faptul că vibrațiile aduc în sistem o forță suplimentară, care acționează direct asupra particulelor solide și indirect asupra fazei gazoase [23]. Prezența forței de vibrație se manifestă prin:

— micșorează iregularitățile de la baza stratului, puncte în care iau naștere bulele de gaz, prin continua reorganizare a așezării particulelor solide, indusă de existența mișcărilor verticale în jurul unei poziții medii a particulelor solide;

— micșorează forțele interparticule, ceea ce împiedică formarea pachetelor de particule și face posibil ca presiunea hidrostatică din bule să învingă forțele interparticule și, deci, bulele, pe măsură ce se formează, să se „dizolve" (disperseze) în faza continuă;

— creșterea continuă a gradului de fluidizare (tabela 1), prin micșorarea vitezei minime de fluidizare cu creșterea accelerației vibratorii, face ca stratul fluidizat vibrat să se comporte, chiar la debite de gaz apropiate de debitul minim ($u = 2\,u_m$) la care stratul fluidizat nevibrat are caracter neomogen cu bule stabile, ca un strat fluidizat cvasiomogen, cu neomogenități instabile.

V. Indice de omogenizare a structurii stratului fluidizat

Pentru a se evalua efectul vibrațiilor verticale asupra structurii stratului fluidizat, ținînd seamă și de micșorarea vitezei minime de fluidizare realizată de vibrare, s-a calculat un indice de omogenizare, I_v, exprimat de ecuația:

$$I_v = \frac{\xi_v - \xi'_v}{\xi_v} 100 \qquad (5)$$

în care:

ξ_v este fracția din debitul de gaz care trece prin faza continuă a stratului fluidizat vibrat;

ξ'_v — fracția teoretică din debitul de gaz care ar trece prin faza continuă a stratului fluidizat vibrat, dacă vibrarea nu ar „dizolva" (dispersa) bulele de gaz.

Pentru calculul lui ξ_v se utilizează relația dedusă de Ruckenstein și Teoreanu [3]:

$$\ln \frac{(t_i - t)_\tau}{(t_i - t)_{\tau=0}} = -\left(\frac{G_s\, c_s}{A\,\alpha} - \frac{G_s\, c_s}{G_g\, C_g}\,\frac{1}{\xi_v}\right)^{-1} \qquad (6)$$

în care α, coeficientul de transfer de căldură în fază continuă, se calculează cu ajutorul ecuațiilor valabile în cazul fluidizării omogene, iar valorile temperaturii t în funcție de τ sînt cunoscute pe cale experimentală.

Teoretic se consideră că debitul de gaz care trece prin stratul fluidizat peste debitul minim de fluidizare constituie faza discontinuă, de bule, deci ξ_v va fi dat de raportul dintre debitul minim de gaz de fluidizare și debitul total de gaz:

$$\xi'_v = \frac{G_{g,m}}{G_g} \qquad (7)$$

Valorile indicelui de omogenizare, I_v, pentru determinările experimentale în condiții vibrate (tabela 1) sînt date în tabela 2.

Din valorile fracțiunii de gaz, ξ_v, care trece prin faza continuă a stratului fluidizat vibrat, se observă

Tabela 2. VALORI EXPERIMENTALE ALE INDICELUI DE OMOGENIZARE

Nr. crt.	Mărimea	U.M.	DETERMINAREA EXPERIMENTALĂ Nr. (conform tabelei 1)												
			4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	G_s	kg	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
2	c_s	kcal/kg·grd	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19
3	A	m²/kg	14,1	14,1	14,1	14,1	14,1	14,1	14,1	14,1	14,1	14,1	14,1	14,1
4	α	kcal/m²·h·grd	126	126	126	126	126	126	126	126	126	126	126	126
5	G_g	kg/h	0,526	0,526	0,526	0,526	0,526	0,526	0,526	0,526	0,526	0,526	0,526	0,526
6	c_g	kcal/kg·grd.	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
7	$(t_i - t)_\tau$	°C	21,2	19,6	18,6	24,8	21,8	17	19,8	23	19	14	22	18,7
8	$(t_i - t)_{\tau=0}$	°C	8	10,2	8,8	16,8	13,8	8,2	6,2	16	10,2	4	12	7
9	τ	min.	31	31	30	20	21	22	22	20	21	20	22	22
10	ξ_v	—	0,564	0,38	0,45	0,35	0,41	0,655	0,95	0,324	0,546	0,95	0,515	0,519
11	$G_{g,m}$	Kg/h	0,221	0,142	0,1125	0,112	0,0846	0,067	0,046	0,0855	0,0554	0,0123	0,0616	0,0755
12	ξ'_v	—	0,42	0,272	0,214	0,12	0,162	0,128	0,088	0,163	0,106	0,0236	0,1175	0,144
13	$a\omega^2$	m/s²	10,1	20,2	30,3	30,5	61	91,5	122	57	114	171	99	80
14	I_v	%	25,55	28,44	52,44	39,43	60,5	80,45	90,73	49,07	81,6	97,51	77,18	77,25

Observație: Pentru calculul lui α s-a utilizat ecuația valabilă în cazul fluidizării omogene în domeniul Re $Ar^{-4} > 2,15$, și anume: $Nu = 0,426\, Re^{0,3} Pr^{1/3}\, Ar^{0,17}$. Pentru condițiile experimentale ale determinărilor din tabela 1 valorile criteriilor au fost: Re = 0,687, Ar = 425, deci $ReAr^{0,4} = 0,06112 < 2,15$, Pr = 0,69, Nu = 0,94, rezultînd pentru α valoarea 126 kcal/m².h. grd.

că mărirea accelerației vibratorii are ca efect o omogenizare avansată a stării fluidizate, tinzînd spre structuri aproape perfect omogene ($\xi_v = 0{,}95$), deși gradul de fluidizare, u/u_{mv}, crește mult.

VI. Concluzii

Utilizarea vibrațiilor verticale în fluidizare duce la rezultate interesante, prin faptul că forțele de vibrare, transmise stratului de particule solide prin vibrarea coloanei de fluidizare, deplasează existența stratului fluidizat în domeniul valorilor mici ale vitezei gazului și imprimă fazei gazoase o pulsație uniformă.

Realizarea structurilor aproape perfect omogene ($\xi_v = 0{,}95$), cu mărirea accelerației vibrațiilor, duce la intensificarea proceselor de transfer de masă și de căldură.

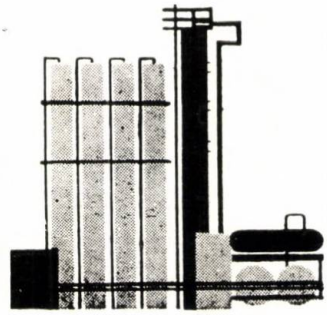
Determinările experimentale pun în evidență intensificarea transferului de căldură în condiții vibrate. Aceasta se datorește micșorării (pînă la anulare în unele cazuri) în funcție de accelerația vibratorie, a fracțiunii de gaz care trece prin strat sub formă de bule.

Notații utilizate

a — amplitudinea vibrației;
A — suprafața de contact;
c_s — căldura specifică a particulelor solide;
c_g — căldura specifică a gazului de fluidizare;
Δc — diferență de concentrație;
G — debitul de masă al fluidului;
G_g — debitul gravimetric de gaz;
G_s — greutatea particulelor solide;
J — factor de transfer de substanță (ec. 2);
k — coeficient total de transfer de masă;
N — numărul de moli de substanță transmisă;
Δ_p — căderea de presiune;
p_{gf} — presiunea parțială a componentului inert în filmul de gaz;
t — temperatura gazului de fluidizare la ieșire din strat;
t' — temperatura gazului de fluidizare în faza continuă a stratului;
t_i — temperatura gazului de fluidizare la intrarea în strat;
T — temperatura particulelor solide;
u — viteza medie a fluidului;
u_m — viteza minimă de fluidizare;
u_{mv} — viteza minimă de fluidizare în condiții vibrate;
α — coeficientul de transfer termic gaz-particule solide;
ν — frecvența vibrației;
ν_f — viscozitatea cinematică a fluidului;
τ — timpul;
ω — viteza unghiulară;
$a\omega^2$ — accelerația vibratorie;
$Sc = \dfrac{\nu_f}{d}$ — criteriul lui Schmidt.

Bibliografie

1. Teoreanu, I. Teză de doctorat Inst. politehnic. București, 1971.
2. Ruckenștein, E. În: Studii și cercetări energetice Acad. R.S.R. **11**, 1961 p. 23.
3. Ruckenștein, E. și Teoreanu, I. În: Rev. Chim. (București) **11**, 1960, p. 137.
4. Ruckenștein, E. și Teoreanu, I. În: Rev. Chim. București, **11**, 1960, p. 296.
5. Simpson, H. C. și Rodger, B. W. În: Chem. Eng. Sci., **16**, 1962, p. 179.
6. Richardson, J. F. și Bakhtiar, A. G. În: Trans. Inst. Chem. Engineers, **36**, 1958, p. 238.
7. Ruckenștein, E. Teză de doctorat, Inst. politehnic, București, 1966.
8. Resnick, W. și White, R. R. În: Chem. Eng. Progr., **45**, 1949, p. 377.
9. Badea, L. Teză de doctorat, Inst. politehnic, București, 1965.
10. Narsimha, R. S. și Ramalingam, K. În: Chem. Eng. Sci. **12**, 1960, p. 166.
11. Bloore, P. D. și Botteril, J. S. M. În: Nature, **190**, 1961, p. 250.
12. Bakker, P. J. și Heertjes, P. M. În: Brit. Chem. Eng., **3** 1958, p. 240.
13. Sarkiț, V. B., Traber, D. G. și Muhlenov, I. P. În: J. Prikl. Him., **35**, 1962, p. 2213.
14. Lewis, K. W., Gilliland, E. R. și Griouard, H. În: Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. **58**, 1962, p. 87.
15. Chu, J., Hall, I. și Wetterolh, W. A. În: Chem. Eng. Progr. **49**, 1953, p. 141.
16. Kettering, K. N., Manderfield, E. L. și Smith, J. M., În: Chem. Eng. Progr., **46**, 1, 1950, p. 139.
17. Wamsley, W. W. și Johansen, L. M. În: Chem. Eng. Progr., **50**, 1954, p. 347.
18. Ciborovski, I. și Roșac, I. În: J. Fiz. Jurn., Minsc, **2**, 1959, p. 3.
19. Fetting, F. și Wicke, E. În: Dechema Monogr., **24**, 1955, p. 283.
20. Wicke, E. și Fetting, F. În: Chem. Ind. Techn., **26**, 1954, p. 301.
21. Bratu, Em., Jinescu, I. Gh. și Ruckenștein, E. Strat fluidizat vibrat. Comunicare la Congresul de fluidizare, Varșovia, 1964.
22. Bratu, A. Em. și Jinescu, I. Gh. În: Rev. Chim. București, **20**, 1969, p. 547.
23. Bratu, A. Em. și Jinescu, I. Gh. În: Stud. Cerc. Chim., Acad. R.S.R., **17**, 1969, p. 699.
24. Jinescu, I. Gh. În: Rev. roumanie de chimie, nr. 8, 1971.
25. Bratu, A. Em. și Jinescu, I. Gh. Structura stratului fluidizat vibrat, În: Lucrările Congresului internațional de chimie, București, 1970.
26. Bratu, A. Em. și Jinescu, I. Gh. Efectul vibrațiilor verticale asupra transferului de căldură în strat fluidizat, Comunicare la Conferința națională de chimie fizică și aplicată, 1970.



M. Jalobeanu și Iudith Mercea

Studiul numeric al cîmpului de concentrație în procesul de transfer izotopic la interfața lichid-vapori

În studiul experimental al procesului de transfer izotopic între un strat de apă marcată cu deuteriu și vaporii de apă cu care este saturat un curent laminar de hidrogen, trecut peste acest strat, mărimile care trebuie determinate pentru a se putea trage concluzii asupra fenomenului sînt debitele de transfer izotopic și concentrațiile izotopice în ambele faze.

Analiza fazei lichide, realizată printr-o metodă interferometrică [1], permite cunoașterea cîmpului neomogen de concentrație și, prin intermediul acestuia, calculul fluxului izotopic prin interfața apă-fază gazoasă [2]. Se constată că acest flux variază exponențial în lungul interfeței, descrescînd în direcția curgerii fazei gazoase, și astfel debitul de transfer izotopic se poate determina cu ușurință [3].

Prin analiza fazei gazoase, realizată cromatografic [4] se obține compoziția izotopică globală a vaporilor care părăsesc unitatea de transfer și, de asemenea se poate calcula debitul de transfer izotopic. Cîmpul neomogen de concentrație în faza gazoasă, însă, nu este accesibil unei determinări experimentale și, de aceea, pentru cunoașterea lui, s-a recurs la o metodă de calcul numeric.

Se consideră că procesul de transfer are loc într-un spațiu paralelipipedic și curentul laminar este stabilizat, adică profilul de viteză depinde numai de adîncime. Atunci fenomenul este descris de ecuația cu derivate parțiale:

$$D\,\frac{\partial^2 n\,(x,y)}{\partial y^2} = v\,(y)\,\frac{\partial n\,(x_1 y)}{\partial x} \qquad (1)$$

cu condițiile:

$$n\,(0,y) = 0 \qquad (2)$$

$$d\,\frac{\partial n\,(x,y)}{\partial y}\bigg|_{y=0} = \gamma\,(x) \qquad (3)$$

$$\frac{\partial n\,(x,y)}{\partial y}\bigg|_{y=1} = 0 \qquad (4)$$

unde:

$$D = \frac{D_n}{h^2}, \qquad d = \frac{c\chi \cdot D_n}{h},$$

D_n este coeficientul de difuziune binar hidrogen — vapori de apă;
h — adîncimea spațiului gazos;
$c\chi$ — fracțiunea de vapori în faza gazoasă;
n — fracția molară de D_2O în această fază;
$v\,(y)$ — profilul de viteză;
$\gamma\,(x)$ — fluxul izotopic la interfața apă-fază gazoasă (funcție dedusă experimental de tipul $\gamma\,(x) = \mu e^{-\lambda x}$).

Pentru rezolvarea numerică a ecuației (1) cu condițiile (2), (3), (4), s-a discretizat variabila y (adîncimea), obținîndu-se un sistem de ecuații diferențiale ordinare:

$$n_i' = \frac{D}{v_i \cdot l^2}\,(n_{i+1} - 2n_i + n_{i-1}) \quad i = 1,\ p-1 \qquad (5)$$

unde $l \cdot p = 1$, $v_i = v(il)$, $n_i\,(x) = n\,(x, il)$.

Condițiile (3) și (4) se scriu:

$$\begin{aligned} n_0 - n_1 &= \frac{l}{d}\,\gamma\,(x) \\ n_p - n_{p-1} &= 0 \end{aligned} \qquad (6)$$

și completează sistemul (5), iar condiția (2) devine

$$n_i(0) = 0$$

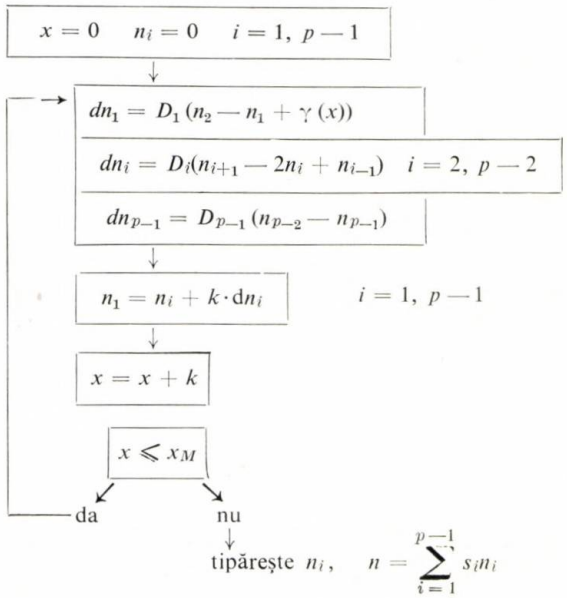
pentru $i = 1,2,\ldots,p-1$

Sistemul (5), cu legăturile (6), se scrie:

$$\begin{aligned} n_1' &= \frac{D}{v_1 l^2}\,(n_2 - n_1 + \gamma) \\ n_2' &= \frac{D}{v_2 l^2}\,(n_3 - 2n_2 + n_1) \\ &\cdots\cdots\cdots \\ n_i' &= \frac{D}{v_i l^2}\,(n_{i+1} - 2n_i + n_{i-1}) \\ &\cdots\cdots\cdots \\ n_{p-2}' &= \frac{D}{v_{p-2} l^2}\,(n_{p-1} - 2n_{p-2} + n_{p-3}) \\ n_{p-1}' &= \frac{D}{v_{p-1} l^2}\,(n_{p-2} - n_{p-1}) \end{aligned} \qquad (7)$$

sistem de $p-1$ ecuații diferențiale ordinare cu $p-1$ funcții necunoscute, cu condițiile inițiale $n_i\,(0) = 0$, pentru $i = 1,2,..,\ p-1$.

Folosind pentru integrarea sistemului (7) metoda lui Euler, se obține următoarea schemă de calcul:



Rezultă atunci următorul program FORTRAN

```
C       EULER
        DIMENSION C(N), DC(N), D(N)
        PAUSE BANDA
        READ D, T, CO, XM
        DO I = 1, N
        D(I) = D(I)*T
        C(I) = CO
        CONTINUE
        X = 0
1       GAMA = G(X)
        DO J = 1, M
        DC(1) = D(1)*(C(2) - C(1) + GAMA)
        N1 = N - 1
        DO I = 2, N1
        DC(I) = D(I)*(C(I - 1) - 2.*C(I) + C(I + 1))
        CONTINUE
        DC(N) = D(N)*(C(N - 1) - C(N))
        DO I = 1, N
        C(I) = C(I) + DC(I)
        CONTINUE
        X = X + T
        IF(XM - X) 2, 3, 4
4       CONTINUE
3       PUNCH X, C
        GOTO 1
2       PUNCH X, C
        END
```

Aici s-au notat: $D(i) = D/v_i \cdot l^2$, pentru $i = 1,2,\ldots, p-1 = N$;

$CO = n(0) = 0$,
$T = k$ — pasul de integrare;
$XM = x_M$ — lungimea de contact între cele două faze;
$C(i) = n_i$ — profilul de concentrație;
$DC(i) = dn_i$, $i = 1, N$;
$G(X)$ — subprogramul, funcție pentru calculul lui $\gamma(x)$;
M — numărul de pași de integrare după care se face cîte o extragere de profil.

Testînd acest program pentru a determina numărul N de valori de discretizare a variabilei y, precum și mărimea pasului T necesar pentru convergență, [5], s-a constatat că pentru precizia dorită este suficient un profil de 10 drepte, și în acest caz pasul T este limitat superior, astfel încît rezolvarea unui singur caz (la calculatorul DACICC-200) durează circa 80 min. Oricum în problema studiată interesează 22 de rezolvări (pentru diferite valori ale parametrilor), s-a impus rapidizarea programului. S-a ajuns în forma finală la programul dat în anexă, utilizîndu-se pentru introducerea și scoaterea rezultatelor un subprogram care permite, pe lîngă alegerea formatului, simultaneitate în lucru.

Programul este astfel construit ca de la o rezolvare la alta să se poată modifica sau nu pasul T și numărul de pași după care se scoate un rezultat intermediar. De asemenea, o dată cu fiecare profil extras, se calculează fracția molară medie CM care se extrage împreună cu coordonata curentă x în cadrul aceluiași masiv Y (2).

Pentru convergența procedeului ales a fost necesar un pas $T \leqslant 10^{-5}$, obținîndu-se în felul acesta patru cifre exacte în rezultate. Viteza de rezolvare este de 4 s/1000 pași. Pentru reducerea timpului de rezolvare nu s-a apelat la un procedeu mai rapid convergent, deoarece chiar la pornire există un salt relativ care impune alegerea unui pas mic. Integrarea sistemului (7) cu pas variabil complică programul într-atîta, încît nu se realizează un timp de lucru esențial mai scurt.

Pentru exemplificarea calculului numeric al cîmpului neomogen de concentrație în faza gazoasă, s-au ales cinci cazuri studiate experimental, datele acestora fiind trecute în tabela 1. Cazurile 1—3 diferă din punct de vedere experimental prin lungimea de contact x_M între cele două faze, iar cazurile 4 și 5 prin fracția molară inițială N_0 de D_2O în faza lichidă.

Tabela 1

Nr. exp.	N_0	T°C	$c\chi \cdot 10^6 \frac{mol}{cm^3}$	$D_n \frac{cm}{s^2}$	$v \frac{cm}{s}$	$\mu 10^6 \frac{mol}{cm^2 s} \cdot$	λ	x_M, cm
1	0,99	20	0,960	0,874	1,88	1,25	1,72	2,60
2	0,99	20	0,960	0,874	2,11	1,07	1,50	1,65
3	0,99	20	0,960	0,874	2,11	1,00	1,25	0,70
4	0,165	40	2,83	0,984	1,85	0,643	1,78	0,70
5	0,683	40	2,83	0,984	1,85	1,91	1,18	0,70

Cu ajutorul acestor parametri s-au calculat datele pentru mașină, ele fiind trecute în tabela 2.

Tabela 2

Nr. exp.	$VM \left(= v \cdot \frac{h^2}{D_n}\right)$	$R \left(= \mu \cdot \frac{h}{c\chi \cdot D_n} 0,1\right)$	XL(=λ)	XM (= x_M)
1	0,43505	0,067041	1,72	2,60
2	0,38673	0,050591	1,50	1,65
3	0,38673	0,047673	1,25	0,70
4	0,44182	0,010852	1,78	1,65
5	0,42302	0,030756	1,18	1,65

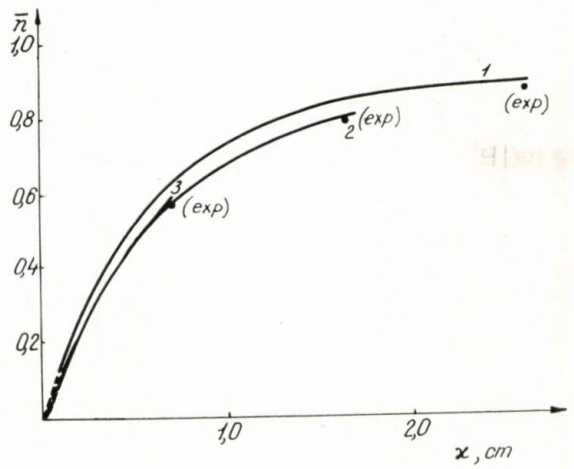


Fig. 1 a.

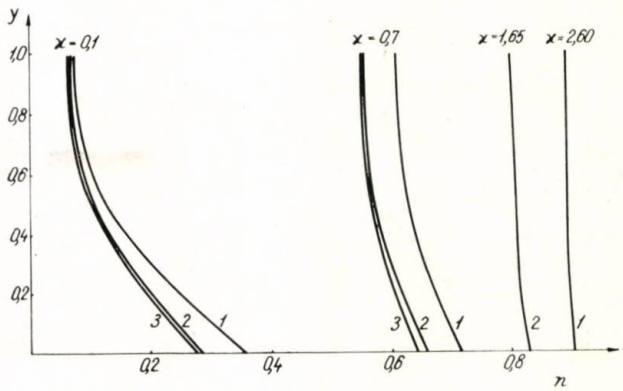


Fig. 1 c.

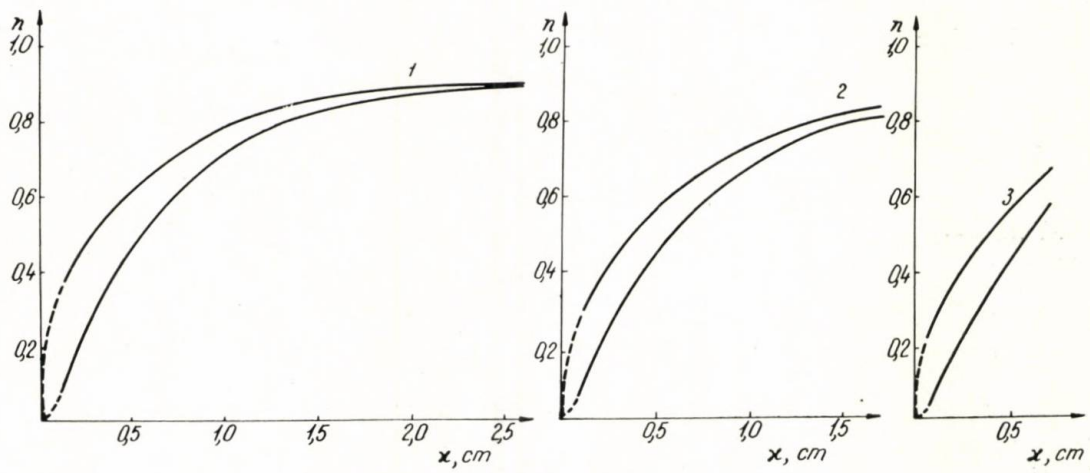


Fig. 1 b.

Rezultatele calculului numeric sînt redate prin reprezentările grafice din figura 1 (cazurile 1—3) și figura 2 (cazurile 4—5).

Astfel, în figurile 1 *a* și 2 *a* s-au reprezentat variațiile fracției molare medii $\bar{n}$ în funcție de distanța x_M de la punctul de atac; pentru comparație, s-au trecut și valorile obținute experimental prin analiza cromatografică a fazei gazoase, care corespund distanțelor x = 2,60, 1,65, respectiv 0,70 cm.

Figurile 1 *b* și 2 *b* redau variațiile fracției molare n la interfață (*i*) și la peretele impermeabil (*p*), de asemenea, în funcție de distanța x_M de la punctul de atac.

Figura 1 *c*, respectiv 2 *c* reprezintă profilele de concentrație pentru valori particulare ale distanței x_M.

Din aceste reprezentări rezultă că există o bună concordanță între valorile fracțiilor molare medii calculate și cele obținute experimental prin analiză cromatografică. Astfel, se poate considera că profilele de concentrație calculate corespund cu suficientă precizie celor reale și, deci, ipoteza unei curgeri laminare stabilizate, care a stat la baza calculului, este justificată.

Rezultatele obținute permit să se tragă și unele concluzii utile privind condițiile de lucru. Astfel, după cum rezultă din figura 1 *a*, utilizarea unei lungimi de contact mari (x = 2,60 cm) este dezavantajoasă; variația foarte mică a fracțiilor molare pe porțiunea finală poate introduce erori mari în determinarea atît a fluxului prin interfață (analiza interferometrică), cît și a compoziției amestecului gazos (analiza cromatografică). Lungimea de contact optimă în condiții experimentale analoge celor de sus este în jurul valorii x_M = 1,50 cm. Conform figurii 2 *a* această valoare mai este influențată și de concentrația inițială în D_2O a apei, ea putînd fi mai mare cînd fracția molară inițială N_0 este mai mare.

```
C     EULE
      DIMENSION Y(2), Z(10)
      COD FORM (LS, 10,13, 1,1)
      COD FORM (LP, 0,13, 6,10)
      COD FORM (LR, 10,13, 6,2)
      COD INEX (0,0, 1,0)
      Q = — 2.
      PAUSE BANDA CU DATE
1     COD INEX (2, T, 1,0)
      COD INEX (1, M, 1,0)
      I = O
      PAUSE BANDA CU PARAMETRII
2     COD INEX (2, VM, 1,0)
      COD INEX (2, R, 1,0)
      COD INEX (2, XL, 1,0)
```

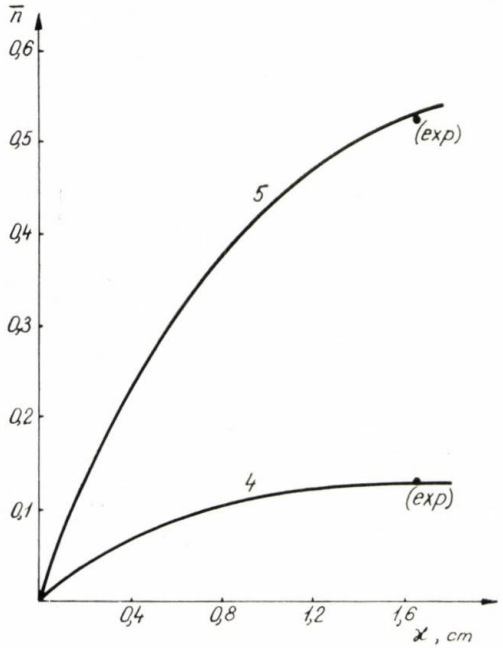


Fig. 2 a.

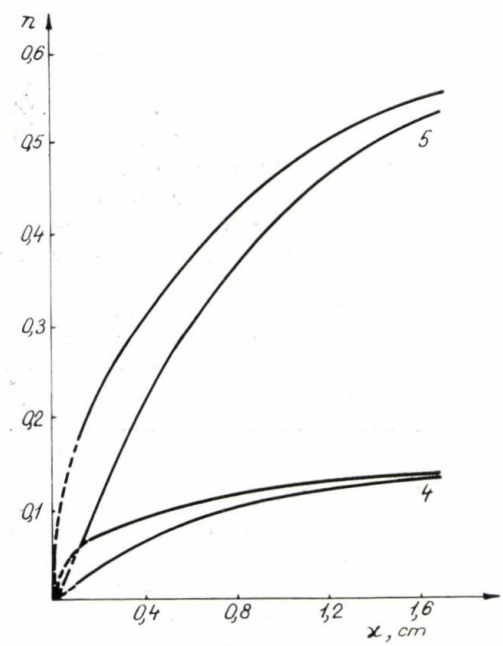


Fig. 2 b.

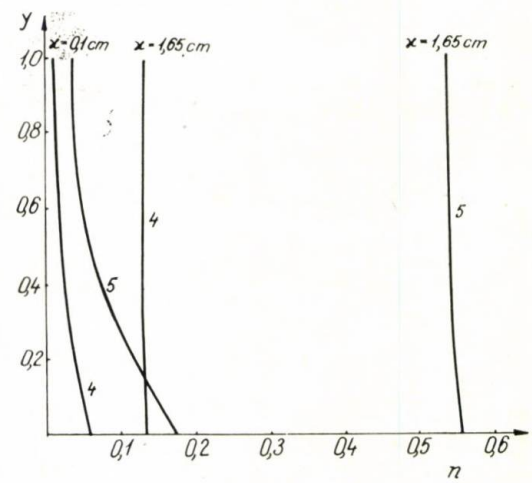


Fig. 2 c.

```
      COD INEX (2, XM, 1,0)
      I = I + 1
      V = 5000. * T/(VM * 3.)
      V1 = V/9.
      V2 = V/16.
      V3 = V/21.
      V4 = V/24.
      V5 = V/25.
      C1 = O
      C2 = O
      C3 = O
      C4 = O
      C5 = O
      C6 = O
      C7 = O
      C8 = O
      C9 = O
      COD INEX (11, I, 1, LS)
      X = O
      G1 = EXPF (— XL * T)
      G = R * G1
4     DO J = 1, M
      DC1 = (C2 — C1 + G) * V1
      DC2 = (Q * C2 + C3 + C1) * V2
      DC3 = (Q * C3 + C4 + C2) * V3
      DC4 = (Q * C4 + C5 + C3) * V4
      DC5 = (Q * C5 + C6 + C4) * V5
      DC6 = (Q * C6 + C7 + C5) * V4
      DC7 = (Q * C7 + C8 + C6) * V3
      DC8 = (Q * C8 + C9 + C7) * V2
      DC9 = (C8 — C9) * V1
      C1 = C1 + DC1
      C2 = C2 + DC2
      C3 = C3 + DC3
      C4 = C4 + DC4
      C5 = C5 + DC5
      C6 = C6 + DC6
      C7 = C7 + DC7
      C8 = C8 + DC8
      C9 = C9 + DC9
      CO = C1 + G
      G = G * G1
      X = X + T
5     CONTINUE
      CM = 9. * (C1 + C9) + 16. * (C2 + C8) + 21. *
      (C3 + C7) + 24. * (C4 + C6) + 25. * C5
      CM = CM/165.
      Y(2) = CM
      Y(1) = X
      COD INEX (12, Y, 2, LR)
      Z(1) = C0
      Z(2) = C1
      Z(3) = C2
      Z(4) = C3
      Z(5) = C4
      Z(6) = C5
      Z(7) = C6
      Z(8) = C7
      Z(9) = C8
      Z(10) = C9
      COD INEX (12, Z, 10, LP)
      IF (X — XM) 4, 6, 6
6     COD INEX (10, 0, 0, 0)
      GOTO 2
      STOP
      END SFIRSIT
```

Bibliografie

1. Mercea, I. În: Chem. Ing. Techn. **41**, 1969, p. 508.
2. Mercea, I. În: Rev. Chim. **21**, nr. 3, 1970, p. 176.
3. Mercea, I. Conferința ASTI, Leipzig, R.D.G., 1969.
4. Bucur, R. V., Mercea, I. și Mercea, V. În: Rev. Phys., V, I, 1960, p. 5.
5. Jalobeanu, C., Jalobeanu, M., Palibroda, N. și Râp, I. Rev. Roum. Math., Pures et. Appl. **XIV**, nr. 10, 1969, p. 1 475.

A. Marcu, S. Sîrbu şi S. Şerban

APARAT SEMIAUTOMAT PENTRU CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A SUPRAFEŢEI CATALIZATORILOR

Diversitatea parametrilor care determină desfăşurarea unui proces catalitic eterogen, impune necesitatea unei caracterizări cît mai complexe a catalizatorilor din punct de vedere fizic şi chimic [1].

Informaţiile obţinute printr-o caracterizare complexă a unei serii de catalizatori pentru o reacţie dată sînt folosite atît pentru găsirea unor corelaţii între biografia catalizatorului, activitate şi selectivitate, cît şi pentru obţinerea unor argumente suplimentare în elucidarea cineticii şi mecanismului de reacţie.

După aproximativ o jumătate de secol de la apariţia lucrărilor lui Pisarjevski şi Langmuir [1], pe baza numeroaselor lucrări teoretice şi experimentale efectuate în acest interval de timp, se acceptă azi aproape în unanimitate existenţa unor corelaţii între structura electronică a suprafeţei solidului, procesele de adsorbţie-desorbţie şi reacţiile chimice superficiale.

Din această cauză, pentru o caracterizare complexă a suprafeţei catalizatorilor este necesar ca, pe lîngă determinarea suprafeţei specifice, volumului de pori, dimensiunii şi distribuţiei porilor, energiei de legătură pentru chemosorbţia unor gaze, la diferite grade de acoperire, să se determine şi modificările electronice ale suprafeţei care apar în timpul proceselor de chemosorbţie.

Majoritatea datelor despre corelaţia între proprietăţile electronice şi cataliză s-au obţinut prin măsurători separate şi independente ale diferitelor proprietăţi, în condiţii diferite de condiţiile de reacţie, neglijînd, în cazul oxizilor, schimbarea stoechiometriei, care este dependentă de mediul respectiv şi influenţează direct starea electronică a suprafeţei solidului.

În această lucrare autorii prezintă un aparat semiautomat care permite studierea cantitativă a proprietăţilor caracteristice unei suprafeţe, prin măsurarea parametrilor de adsorbţie în diferite medii, concomitent cu măsurarea variaţiei rezistenţei electrice în timpul procesului de adsorbţie.

Aparatul funcţionează în regim dinamic, permiţînd reproducerea condiţiilor de temperatură, difuziune şi presiuni parţiale caracteristice proceselor catalitice eterogene. Principiul de funcţionare a aparatului se bazează pe combinarea unor metode cunoscute de determinare a adsorbţiei în regim cromatografic, termodesorbţiei şi determinarea rezistenţei electrice a pulberilor, metode care, în mod separat, sînt utilizate în mod curent la caracterizarea şi cercetarea catalizatorilor şi a proceselor catalitice.

Deoarece metodele experimentale care pot fi adaptate prin folosirea aparatului descris sînt cunoscute, nu s-a insistat asupra tehnicii de lucru propriuzise şi a modului de calcul, acestea fiind descrise pe larg în materialul bibliografic indicat.

Descrierea aparatului

Schema de principiu a aparatului este dată în figura 1. Aparatul este prevăzut cu două sisteme independente de reglare a două debite de gaze diferite, prin intermediul ventilelor cu membrană *1, 2* şi al manometrelor diferenţiale *3, 4*. Pentru purificarea şi uscarea gazelor, aparatul este prevăzut cu reactorul de purificare *5* încălzit electric, care poate conţine diverse umpluturi, în funcţie de necesitate (de exemplu: asbest platinat, cupru, cupru suportat pe silice etc.) şi un tub în formă de *U* umplut cu site moleculare, montat într-un vas dozator *7* pentru uscare la temperaturi scăzute. Sistemul de detecţie este format dintr-o celulă de conductibilitate termică *8*, montată în interiorul unei incinte *9* termostatată, prin intermediul rezistenţei electrice *10* şi al regulatorului de temperatură *11*, avînd ca element sensibil termorezistenţa Tr_1. Precizia de reglare a temperaturii este de $\pm$ 0,5°C.

Pentru introducerea în sistem a unui al treilea component, lichid sau gaz, aparatul este prevăzut cu dispozitivul de injectare a probei *12* — de construcţie obişnuită, evaporator cu dublu circuit — şi dozatorul *13* pentru probele gazoase construit după tipul ventilelor cu şase căi şi cameră cu volum constant.

Alimentarea punţii celulelor de conductibilitate termică se face în curent continuu, după schema blocului electronic *22*, care asigură o stabilitate de curent la o variaţie a tensiunii din reţea de la 150 la 250 V. Filamentele punţii sînt confecţionate din sîrmă de platină de $\varnothing$ 0,02 mm şi au o rezistenţă de 20 Ω fiecare.

Schema blocului electronic *22* este dată detaliat în figura 2 şi ea prevede posibilitatea reglării curentului în punte, cu ajutorul rezistenţelor variabile *Rt* (reglarea tensiunii) şi *Rb* şi *Rf* (reglarea curentului brut şi fin), iar măsurarea lui se face cu miliampermetru mA. De asemenea, pentru echilibrarea punţii, respectiv formarea punctului de zero la înregistrator, se utilizează potenţiometrele R_{ob} şi R_{of} (reglaj brut şi fin).

Semnalul electric dat de celulele de conductibilitate termică este trecut printr-un atenuator, care poate realiza sensibilităţi cuprinse între 1:1000 şi

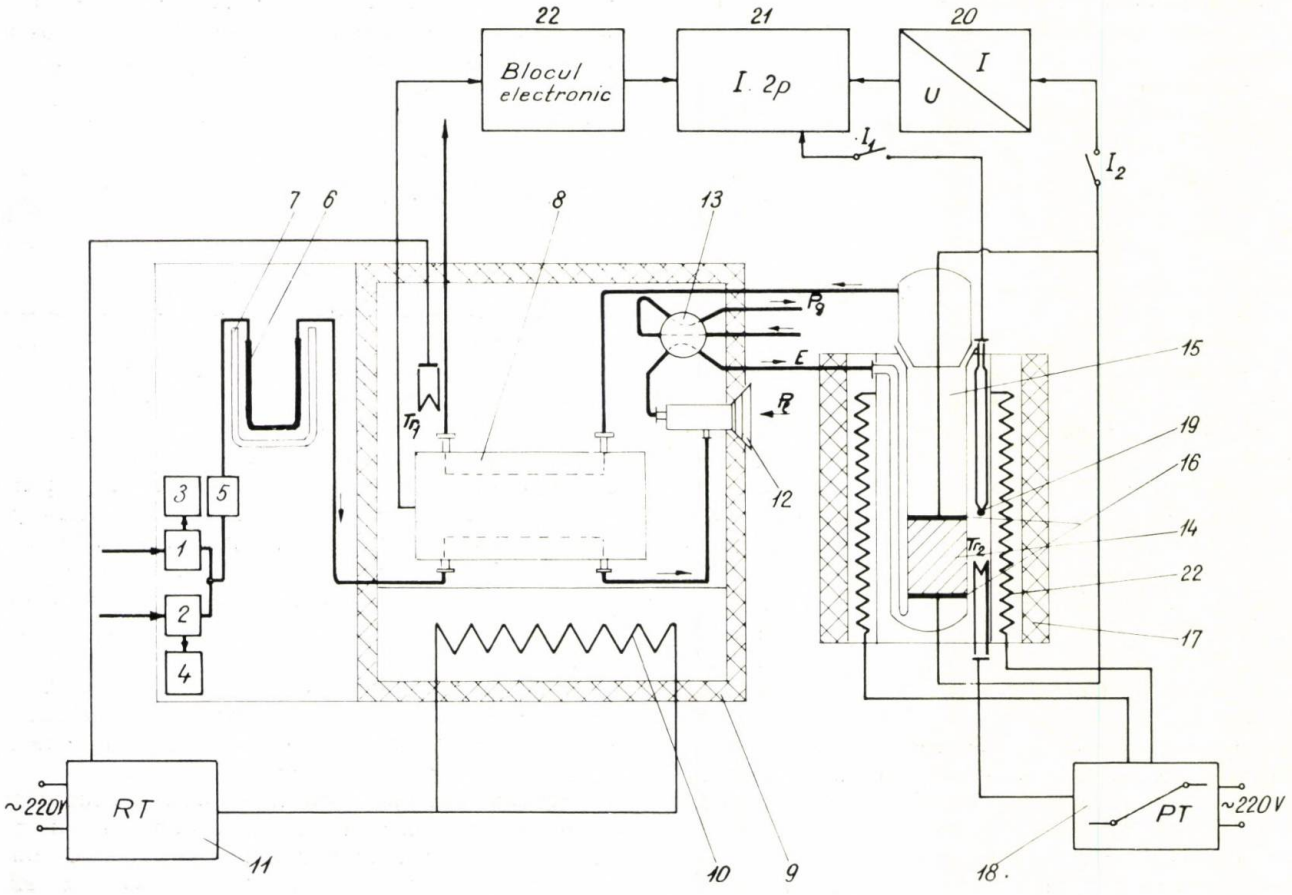


Fig. 1. Schema de principiu a aparatului.

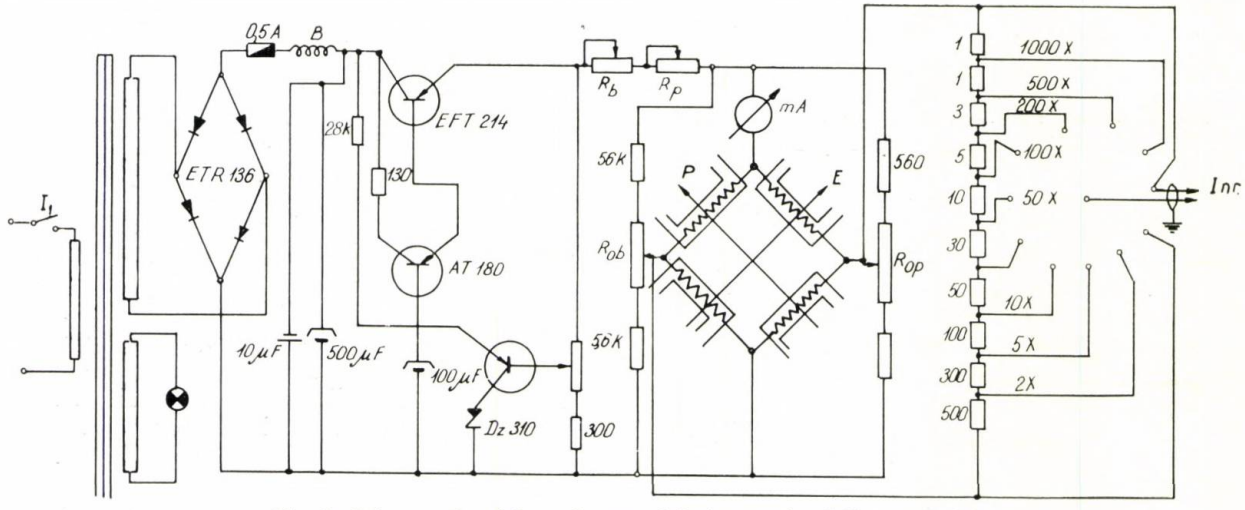


Fig. 2. Schema electrică a detectorului de conductibilitate termică.

1:1 din cel inițial (fig. 2) și apoi se înregistrează pe înregistratorul *21*.

Ca înregistrator se utilizează un aparat de tipul E 546-G cu două peniţe.

Proba de solid *14*, sub formă de pulbere cu diametru cuprins între 0,1 și 0,3 mm, se așază în celula de sticlă termorezistentă *15*, între doi electrozi din sită de platină *16*, cu apăsare constantă după modelul lui G r a y [11].

Celula cu probă, în funcție de necesitate, poate fi încălzită în regim de temperatură izoterm sau programat, în intervalul de la 20 la 600°C, cu ajutorul cuptorului *17*, încălzit electric, și al programatorului de temperatură *18*.

Semnalul electric obținut de la celula de conductibilitate electrică este trecut la adaptorul de semnal *20*, care este prevăzut să lucreze pentru rezistențe variind între 10^4 și $10^9\,\Omega$. Trecerile la domeniul de

valori măsurabile la aparatul înregistrator (0—50 mV) se face cu ajutorul unui comutator de rezistență decadal.

Alimentarea punții de conductibilitate electrică se face în curent continuu, la tensiunea de 10 V, pentru evitarea fenomenelor de polarizare.

Temperatura în cuptor se măsoară cu termocuplul *19*, montat în imediata apropiere de proba solidă.

Programul de încălzire a probei din cuptor este realizat de programatorul *18*, a cărui schemă detaliată este dată în figura 3.

Mecanismul de timp al programatorului este format din motorul sincron *1*, dispozitivul de antrenare a echipajului mobil *2*, rezistențele de programare *3*, întrerupătorul magnetic *4* și scala gradată *5*, pe care se fac măsurarea și compararea și cu sistem de semnalizare pentru regimul programat sau izoterm.

Regulatorul de temperatură al programatorului (fig. 3) are ca element de măsură și comparație o punte echilibrată Wheatstone 7, care are în două brațe opuse o termorezistență Tr_2, pentru controlul temperaturii în cuptor, și o rezistență de programare *3*, care imprimă viteza de creștere a temperaturii.

Programatorul este prevăzut cu patru viteze, și anume 5, 10, 15 și 20°C/min. Amplificatorul de semnal este realizat cu semiconductoare cu două etaje, în contratimp, iar la ieșire au un comutator de tip Trigger — Schmith. Ca element de comandă și execuție este utilizat un releu electromagnetic *8*, care cuplează rezistența de sarcină a cuptorului la rețea. Nivelul de creștere a temperaturii în cuptor este fixat la început cu ajutorul întrerupătorului magnetic *4*. Scala aparatului *5* este etalonată în grade de temperatură, după indicațiile termocuplului *Tc* montat în zona de încălzire a probei. Precizia regulatorului de temperatură se încadrează în limitele de $\pm$ 0,5°C.

Funcțiunile aparatului

1. *Determinarea suprafeței specifice, a dimensiunii și a distribuției microporilor*

Prin înlocuirea cuptorului *17* cu un vas Dewar cu azot lichid, aparatul permite determinarea suprafeței specifice prin adsorbția azotului la temperatura azotului lichid, în regim dinamic, după metoda lui Nelsen și Eggertsen [3].

Conform acestei metode, prin cele două sisteme de reglare a debitelor *1, 3* și *2, 4* se formează un amestec de heliu și azot de diferite concentrații, care după ce este trecut peste un catalizator de cupru redus, încălzit la 300°C, în reactorul *5*, pentru reținerea oxigenului, și uscat pe sitele moleculare din vasul *6* la temperatura azotului lichid, intră în circuitul cromatografic descris.

Prin scufundarea celulei *15*, conținînd proba de catalizator, într-un Dewar cu azot lichid se produce adsorbția pe probă a azotului din amestecul eluent, la temperatura azotului lichid.

Această adsorbție produce o scădere temporară a concentrației azotului din amestecul inițial de He_2—N_2, fapt care, prin intermediul celulei de conductibilitate termică *8* și al blocului electronic *22*,

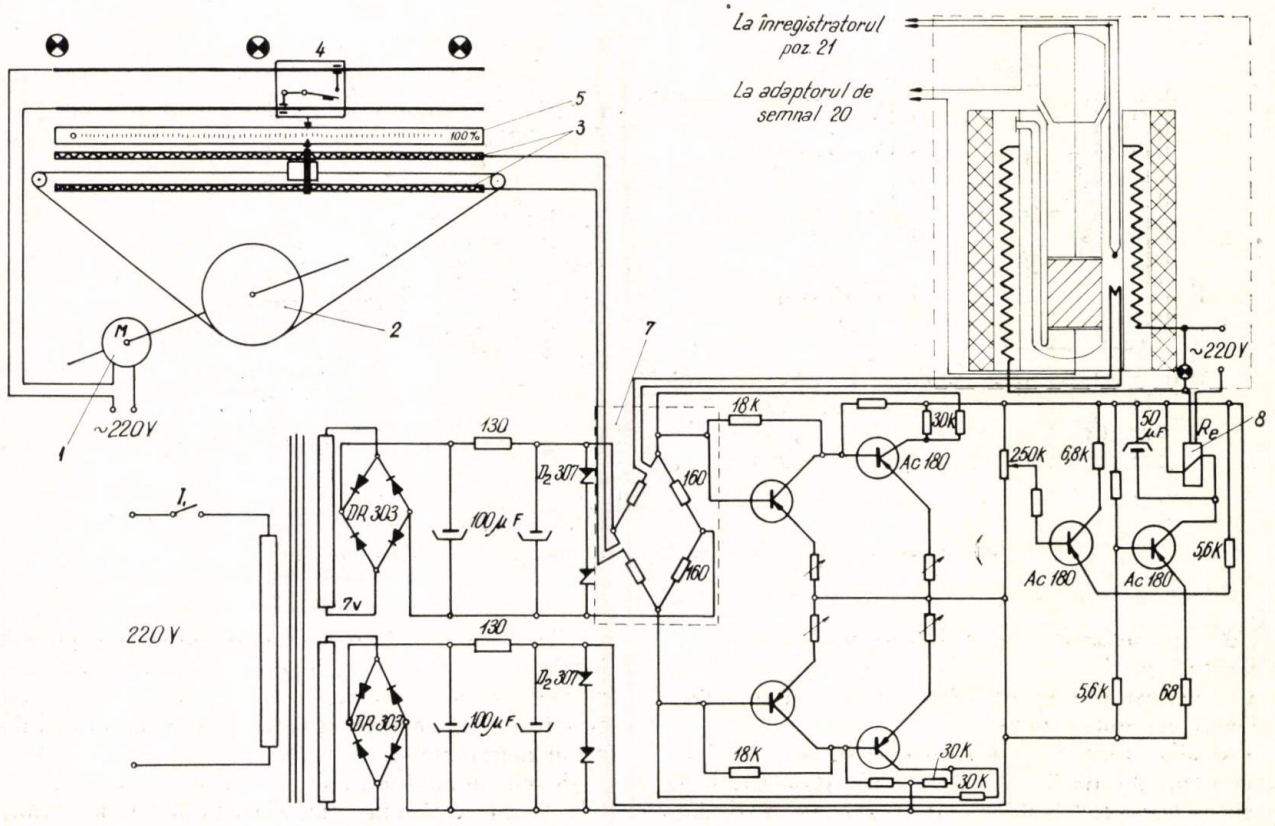


Fig. 3. Schema electrică a programatorului de temperatură.

duce la apariția unui semnal proporțional cu cantitatea de azot adsorbit, care se înregistrează pe înregistratorul *21*.

Prin înlocuirea vasului Dewar cu un vas cu apă la temperatura camerei, se produce o creștere bruscă a temperaturii probei, care duce la desorbția azotului adsorbit anterior pe probă.

În mod reciproc, această desorbție produce o creștere temporară a concentrației azotului din amestecul inițial, care în mod similar ca la adsorbție se traduce într-un semnal, înregistrat pe înregistratorul *21*, în sens invers față de cel apărut în timpul adsorbției. Pentru etalonarea semnalelor și determinarea cantitativă a azotului adsorbit, se injectează prin dozatorul *13* volume cunoscute de azot, comparabile cu cele adsorbite.

Determinarea propriu-zisă a suprafeței specifice se face prin trasarea izotermei de desorbție în domeniul presiunilor parțiale de azot, în care izoterma de adsorbție și de desorbție se suprapun, și calcularea cantității de azot adsorbit în strat monomolecular folosind forma liniarizată a ecuației B.E.T'

$$\frac{p}{V_{ads}(p_0 - p)} = \frac{c-1}{Vm\,C}\left(\frac{P}{p_0}\right) + \frac{1}{Vm\,C}$$

unde:

p este presiunea parțială a gazului adsorbit;
p_0 — presiunea de saturație a adsorbatului la temperatura azotului lichid;
V_{ads} — volumul total adsorbit;
C — constantă dependentă de energia de adsorbție;
Vm — volumul gazului adsorbit în strat monomolecular.

Dacă se notează:

$$\frac{p}{V_{ads}(p_0 - p)} = y \qquad \text{și} \qquad \frac{p}{p_0} = x$$

$$\frac{c-1}{V_m\,C} = \text{alfa}$$

$$\frac{1}{V_m\,C} = \text{beta}$$

se obține ecuația liniară:

$$y = \text{alfa}\ \ x + \text{beta}$$

Determinînd grafic pe alfa și beta, se obține volumul gazului adsorbit în strat monomolecular V_m:

$$V_m = \frac{1}{\text{alfa} + \text{beta}}$$

Cunoscînd suprafața unui ml de azot dispus în strat monomolecular S_0 și greutatea probei W, suprafața specifică S_p se determină din relația:

$$S_{sp} = \frac{V_m \cdot S_0}{W}$$

Distribuția porilor în domeniul 10—150 Å se obține prin metodele folosite curent, luînd în considerație izoterma obținută, relația lui Kelvin și modificările ei în funcție de forma porilor [4].

2. *Determinarea izotermelor de desorbție*

Prin folosirea unui gaz inert ca eluent și injectarea prin dispozitivul 12 a unei probe de gaz sau lichid, se poate determina izoterma de desorbție prin metoda cromatografică elaborată de C r e m e r și H u b e r [15]. Conform acestei metode, izoterma de desorbție se determină din analiza curbei de eluție a unui singur pic, reducînd foarte mult timpul de determinare a unei izoterme.

Avînd în vedere că prin această metodă se explorează domeniul gradelor mici de acoperire în care izotermele sînt liniare, izotermele de desorbție astfel determinate coincid cu izotermele de adsorbție.

Prin adaptarea unui sistem de injectare continuă la dispozitivul *12*, se pot folosi și metodele de determinare a izotermelor de adsorbție prin cromatografie frontală, bazate pe principiile teoretice elaborate de W i l s o n [6] de V a u l t [7] și G l u e c k a u f [8].

3. *Determinarea căldurii izosterice de adsorbție*

Prin înlocuirea celulei *15* cu o coloană cromatografică umplută cu proba respectivă, căldura izosterică de adsorbție, pentru un sistem gaz-solid dat, se poate determina fie din izotermele de adsorbție determinate prin metodele citate, folosind ecuația Clausius — Clapayron, fie direct din variația timpului de retenție în funcție de temperatură, după metoda lui G r e e n e și P u s t [9].

Conform acestei ultime metode, căldura izosterică de adsorbție *qiz* se determină cromatografic din variația volumului de retenție V_r în funcție de temperatura din coloană T_c, folosind relația:

$$L_n\, V_r = C - \frac{qiz}{RT_c}$$

unde: C este o constantă dependentă de: lungimea coloanei, secțiunea liberă și sistemul gaz-solid; și:

$$V_r = W_0 \cdot t_c'$$

unde:

W_0 este debitul gazului purtător corectat la 0°C;
t_c' — timpul de retenție corectat pentru căderea de presiune din coloană.

În ambele cazuri se folosește eluent un gaz inert, de preferință heliul, iar adsorbatul se injectează prin dispozitivele *12* sau *13*, în funcție de natura lui.

4. *Determinarea energiei de activare a desorbției*

Un criteriu mai complet de determinare a tăriei legăturii gaz-solid este energia de activare a desorbției.

După cum se știe, spre deosebire de adsorbție, desorbția necesită întotdeauna o energie de activare *Ed* care reprezintă suma căldurii de adsorbție q și a energiei de activare a adsorbției *Ea*, conform relației:

$$Ed = Ea + q.$$

În cazul chemosorbției neactivate, $Ea = 0$ și deci, prin determinarea lui *Ed* se obține implicit valoarea căldurii de adsorbție.

Prin folosirea programatorului de temperatură *18*, care poate imprima cuptorului *17* un regim de creștere liniară a temperaturii, se poate determina energia

de activare a desorbției prin metoda termodesorbției în regim dinamic, elaborată de A m e n o m i y a și C v e t a n o v i c [10].

Pentru aceasta se folosește ca eluent un gaz inert, iar adsorbatul se injectează prin dispozitivul *13* pînă la saturarea probei pentru o temperatură dată.

În continuare se trece gazul inert peste probă, pînă la îndepărtarea adsorbatului adsorbit fizic, respectiv pînă la revenirea la zero a detectorului de conductibilitate termică și a stabilizării conductibilității electrice la o anumită valoare proprie. După terminarea degazării, se începe ridicarea liniară a temperaturii în cuptorul *17*, cu ajutorul programatorului de temperatură *18*. În timpul ridicării liniare a temperaturii se produce termodesorbția adsorbatului, care se înregistrează ca un pic cromatografic prin intermediul celulei de conductibilitate termică *8*, al blocului electronic *22* și al înregistratorului *21*.

În funcție de temperatura de apariție a picului de desorbție și de viteza de creștere a temperaturii, se calculează energia de activare a desorbției, folosind ecuația logaritmică de termodesorbție:

$$2 \log T_m - \log \beta = \frac{Ed}{2{,}303\ RT_m} + \log \frac{Ed \cdot V_m}{RK_o}$$

unde:

T_m este temperatura la care apare maximul de desorbție;
β — viteza de creștere a temperaturii, °C/min;
Ed — energia de activare a desorbției;
R — constanta gazelor;
V_m — cantitatea de gaz adsorbit cînd $\theta = 1$;
Ko — o constantă.

Prin reprezentarea grafică a lui 2 log·Tm-log β în funcție de $\frac{1}{TM}$, pentru diferite viteze de creștere a temperaturii, se obține, în cazul desorbției neasociative, o dreaptă din a cărei pantă se calculează Ed, iar din intersecția la ordonată se calculează Ko/Vm.

5. *Determinarea variației rezistenței electrice în timpul chemosorbției*

Ca urmare a numărului mare de lucrări teoretice și experimentale apărute în ultimii ani, privind corelarea proprietăților electromagnetice ale catalizatorilor cu procesele de adsorbție-desorbție și activitatea catalitică, determinarea rezistenței electrice a catalizatorilor a devenit o metodă de caracterizare curentă în majoritatea laboratoarelor de specialitate.

Tehnicile experimentale folosite diferă, în special, în privința modului de pregătire a probei și sînt dependente de natura și scopul determinării.

Pentru ca efectele proceselor de adsorbție-desorbție asupra conductibilității electrice să fie sesizabile, trebuie ca proba să prezinte proprietăți electrice de semiconductor și raportul dintre suprafața și volumul adsorbantului să fie cît mai mare.

Din această cauză, în general, probele se prepară sub formă de straturi subțiri sau pulberi.

Aparatul elaborat de autori folosește o celulă de măsurare a rezistenței electrice după modelul lui G r a y [11], în care proba se introduce sub formă de pulbere ($\varnothing$ = 0,2—0,3 mm), fapt care permite o bună circulație a gazelor prin probă, atingerea rapidă a echilibrului de adsorbție-desorbție pe întreaga suprafață a catalizatorului și înregistrarea variației conductibilității electrice a probei simultan cu adsorbția sau desorbția adsorbatului.

În funcție de sensul variației rezistenței electrice a probei în timpul adsorbției, se interpretează natura conductibilității electrice a catalizatorului și tipul de legătură donor-acceptor care se stabilește în timpul adsorbției.

De asemenea cînd conductibilitatea electrică a probei variază sesizabil chiar la adsorbția unor cantități mici de adsorbat, înregistrarea rezistenței electrice în timpul degazării probei servește ca un mijloc de control sensibil și eficace al degazării. Autorii nu recomandă această celulă pentru măsurări de rezistențe electrice absolute sau energii de activare a conductibilității electrice.

6. *Înregistrarea simultană a două semnale*

Folosirea înregistratorului cu două peniță *21* permite înregistrarea simultană a două semnale, și anume:

a. Cînd determinările se efectuează în regim izoterm (determinarea izotermelor și a căldurilor de

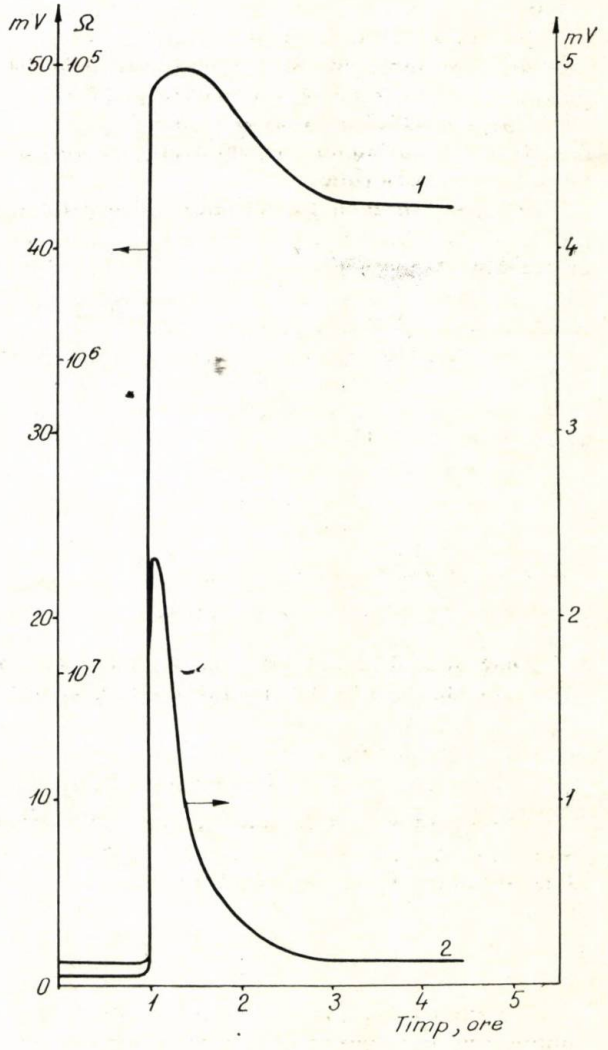


Fig. 4. Înregistrarea simultană a variației rezistenței electrice (curba *1*) și a picului de eluție (curba *2*).

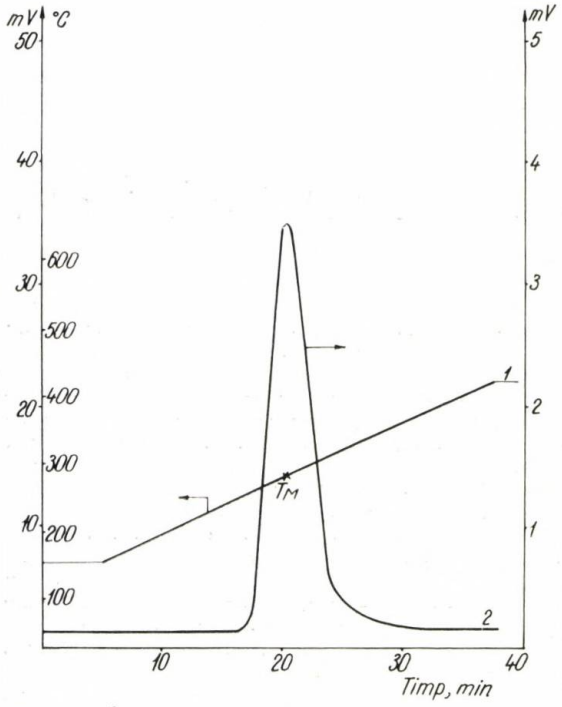


Fig. 5. Înregistrarea simultană a temperaturii (curba *1*) și a picului de termodesorbție (curba *2*).

adsorbție), se înregistrează simultan semnalele detectorului de gaze *8* și ale celulei de conductibilitate electrică *15*, care dau curba caracteristică de adsorbție-desorbție și variația conductibilității electrice în timpul procesului respectiv.

De asemenea, prin înregistrarea celor două semnale se verifică degazarea probei, operație care precede determinarea adsorbției și se consideră terminată cînd cele două semnale devin constante și se înregistrează pe diagramă ca două linii paralele.

În figura 4 este prezentată o astfel de înregistrare obținută pentru sistemul $Fe_2(MoO_4)_3 — NH_3$ folosind drept gaz purtător heliul și injectînd o cantitate în exces de NH_3 (20 mg):

— temperatura de adsorbție 250°C
— greutatea probei 1 g
— granulația ∅ = 0,2 — 0,3 mm
— debitul de heliu 70 ml/min

Se observă că apariția semnalului de variație a conductibilității electrice 1 se înregistrează aproape simultan cu apariția picului de eluție 2 și că semnalul de variație a conductibilității electrice nu mai revine la valoarea inițială, indicînd clar faptul că adsorbția amoniacului pe probă a produs o transformare ireversibilă în structura electronică a solidului.

b. Cînd determinările se efectuează în regim de temperatură programată (determinarea energiei de activare a desorbției), se înregistrează simultan picul desorbției și creșterea liniară a temperaturii.

În figura 5 este prezentată o astfel de înregistrare obținută pentru sistemul $Al_2O_3 — NH_3$, folosind drept gaz purtător heliul:

— temperatura de adsorbție 150°C
— greutatea probei 0,5 g
— granulația ∅ = 0,2 — 0,3 mm
— debitul de heliu 70 ml/min
— viteza de creștere a temperaturii 15,6°C/min.

Precizia determinărilor de desorbție efectuate cu acest aparat este determinată de puritatea gazului inert și a adsorbatului.

Pentru sistemul $Al_2O_3 — NH_3$, folosind drept gaz inert heliul de puritate 99,999%, sensibilitatea de determinare a cantității de NH_3 chemosorbit a fost de $5 \cdot 10^{-5}$ g/cm², iar eroarea medie pătratică calculată pentru cinci determinări a fost de ± 3%.

Concluzii

Pornind de la ideea că pentru a obține o caracterizare fizico-chimică a unui catalizator care să poată fi corelată cu activitatea catalitică este necesar să se facă caracterizarea în condiții cît mai apropiate de condițiile de reacție, autorii au elaborat un aparat semiautomat care permite determinarea unor caracteristici principale fizico-chimice ale suprafeței catalizatorilor, în regim dinamic, permițînd reproducerea condițiilor de temperatură și presiuni parțiale caracteristice proceselor catalitice eterogene.

Schema constructivă a aparatului permite utilizarea principalelor metode dinamice de determinare a suprafețelor specifice, a dimensiunii și a distribuției microporilor, a izotermelor de adsorbție-desorbție, a termodesorbției și a rezistenței electrice în timpul proceselor de adsorbție, metode care se utilizează în mod curent la caracterizarea și cercetarea catalizatorilor și a proceselor catalitice.

Aparatul descris în această lucrare s-a construit la Institutul CHIMIGAZ și constituie obiectul unui brevet de invenție [12].

Bibliografie

1. Nicolescu, I. V. Seminar de cataliză, București, 1967.
2. Wolkenstein, F. F. The Electronic Theory of Catalysis on semiconductors. Pergamon Press, 1963.
3. Nelsen, F. M. și Eggertsen, F. T. În: Anal. Chem. **30**, 1958, p. 1 587.
4. Gregg, S. Y. și Sing, K. S. W. Adsorption surface area and porosity, Academic Press, 1967.
5. Cremer, E. și Huber, H. F. În: Angew. Chem., **73**, 1961, p. 461.
6. Wilson, J. N. În: J. Am. Chem. Soc., **62**, 1940, p. 1 583.
7. de Vault, D. În: J. Am. Chem. Soc., **65**, 1943, p. 532.
8. Glueckauf, E. În: Chem. Soc., 1943, p. 1 302.
9. Greene, S. A. și Pust, H. În: J. Phys. Chem., **1**, 1958, p. 55.
10. Amenomya, Y. și Cvetanovic, R. Y. În: J. Phys. Chem. **67**, 1963, p. 144.
11. Anderson, R. B. Experimental methods in catalitic research, Academic Press, 1968.
12. Marcu, A., Sîrbu, S. și Serban, S. Brevet R.S.R. **52** 165, 1970. Înregistrat 22.05.1968.

Am reținut

pentru dumneavoastră...

Problema influenței gradului de utilizare a capacității instalațiilor de amoniac asupra prețului de cost al producției a constituit obiectul unei interesante comunicări prezentată de H. W. Lambe cu prilejul simpozionului internațional ținut la Londra, în legătură cu economia producției și distribuției amoniacului. Subiectul acestei comunicări a fost generat de situația industriei de azot din S.U.A. care în anii 1969—1970 a lucrat cu un grad de utilizare al capacităților instalațiilor de amoniac de 75—80% și care după unele previziuni se apreciază că va lucra cu un grad de utilizare de peste 90%, abia în anii 1972—1973. În această conjunctură o serie de specialiști au început să reconsidere liniile tehnologice unitare de capacități foarte mari deși instalațiile echipate cu compresoare centrifugale au avantaje economice atît de evidente în comparație cu instalațiile de capacități mici, echipate cu compresoare tip boxer, încît unele din acestea au trebuit dezafectate.

Dacă din punct de vedere al investițiilor inițiale, la liniile tehnologice unitare de capacități mari, echipate cu compresoare centrifugale, analiza operării instalațiilor a dus la concluzia că în noile instalații avariile ce apar la utilaje sînt mai frecvente, evitarea lor implicînd noi condiții de proiectare, execuție, recepție, exploatare și revizie, care deși pot duce la scumpirea într-o oarecare măsură a investițiilor inițiale, ele se amortizează rapid dacă instalațiile sînt folosite la capacitatea maximă de producție.

Creșterea rapidă a cerințelor de îngrășăminte cu azot pe plan mondial în ultimii ani și modificările tehnologice ce au permis reducerea substanțială a prețului de cost au dus la construirea de numeroase instalații noi de capacități mari, care au generat la rîndul lor excedente de capacități față de cereri.

Conform unor studii efectuate cu privire la gradul de utilizare a capacităților de producție a amoniacului în S.U.A. în perioada 1963—1974 rezultă că în această țară numai în anii 1965 și 1974 capacitățile de producție vor fi utilizate integral, în restul timpului capacitățile de producție urmînd a fi utilizate între 70 și 90%.

O instalație modernă de amoniac construită în 1962 și pusă în funcțiune în anul 1963 dispunea de o capacitate de producție de 350 t/zi. Recalculată pe prețuri actuale volumul total de investiții este apreciat la 8,77 mil. dol. din care 6,75 mil. dol. costul efectiv al instalației la limita bateriei, iar 2,02 mil. dol. investiții conexe. Prețul de cost al tonei de amoniac dintr-o astfel de instalație recalculat în prețuri actuale este de 33,6 dol./t considerînd o perioadă de amortizare de 11 ani. În această ipoteză dacă se mai adaugă impozitele și un beneficiu echivalent cu 7—8% din volumul investițiilor, — beneficiul uzual practicat la multe produse chimice de mare tonaj, — se ajunge la un preț de vînzare de circa 50 dol./t. În perioada punerii în funcțiune a unei astfel de instalații, prețul curent de vînzare al amoniacului în S.U.A. era de 83 dol./t.

În anul 1963 însă au apărut noi concepții în realizarea producției de amoniac. În locul utilizării compresoarelor de tip boxer foarte eficiente, dar costisitoare, precum și a unei bucle de sinteză de înaltă presiune, s-a proiectat utilizarea de compresoare centrifugale acționate de turbine cu abur, o buclă de sinteză de presiune joasă și reformarea la presiune înaltă, care au dus în final la scăderea masivă a prețului de cost al tonei de amoniac. Recalculată pe prețuri actuale o instalație de 600 t/zi este estimată la 13,100 mil. dol. din care 10,6 mil. dol. costul instalației propriu-zise la limita bateriei și 2,5 mil. dol. investițiile conexe. În ipoteza în care o astfel de instalație nu este integrată într-un complex de îngrășăminte cu azot sau într-un complex petrochimic, costul investițiilor conexe poate spori pînă la 4,5 mil. dol.

Într-o astfel de instalație prețul de cost al tonei de amoniac recalculat în prețuri actuale revine la circa 23 dol. iar prețul de vînzare, considerînd aceeași cotă de beneficiu ca și în situația anterioară, la 37 dol./t, respectiv cu 13 dol./t mai puțin decît în situația anterioară. Diferența de preț de cost între cele două instalații este de circa 10 dol/.t, fapt ce a determinat pe mulți titulari de investiții să aleagă instalații de minimum 600 t/zi cu compresoare centrifugale.

Ca urmare a acestui fapt, în S.U.A., în timp ce în anul 1965, 97% din producția de amoniac se realiza pe vechea tehnologie, respectiv cu compresoare tip boxer și bucla de sinteză la presiune înaltă, în anul 1969, ponderea producției de amoniac realizată prin acest procedeu a scăzut la 25%. Din totalul instalațiilor de amoniac existente sau în curs de construcție în luna februarie 1969 în S.U.A., respectiv 102 instalații, 24 de instalații lucrau cu peste 50% din capacitate, iar 41 de instalații echipate cu compresoare centrifugale și dispunînd fiecare de o capacitate de producție minimă de 210 000 t/an lucrau cu peste 70% din capacitate. La mijlocul anului 1969 după datele statistice publicate și analizate de TVA, rezultă că în afara Statelor Unite erau în funcțiune 324 de instalații de amoniac, din care 30 au fost echipate cu compresoare centrifugale.

Pe linia dezvoltării capacităților de producție a liniilor tehnologice unitare în vederea reducerii în continuare a cheltuielilor de fabricație, constructorii de instalații de amoniac s-au orientat spre realizarea de linii de 1000 și peste 1000 t/zi. Pentru exemplificare se dau principalii indicatori ai unei instalații de amoniac de 1200 t/zi în aceleași condiții de amplasament și de costuri de materiale, materii prime, utilități și manoperă, ca și cele două anterior descrise pentru a se putea determina mai ușor eficiența economică a acestora.

Volumul total de investiții pentru o instalație de 1200 t/zi este estimat la 22,8 mil.dol. din care costul instalației propriu-zise la limita bateriei este de 18,5 mil.dol., iar cel al investițiilor conexe la 4,3 mil.dol. Prețul de cost al tonei de amoniac revine în această instalație la 20,26 dol./t față de 33,6 dol./t la instalații de 350 t/zi pe tehnologia veche cu compresoare boxer și față de 23 dol./t la instalația de 600 t/zi cu compresor centrifugal, iar prețul de vînzare al tonei de amoniac în instalații de 1200 t/zi revine la 32,23 dol. față de 50 dol./t la instalația de 350 t/zi și de 37 dol./t în instalația de 600 t/zi.

Din examinarea acestor indicatori rezultă că diferențele cele mai mari de preț de cost diferă după tehnologia aleasă și în mai mică măsură de capacitatea de producție din cadrul unei tehnologii. În acest sens este de subliniat că între instalația de 600 t/zi și cea de 1200 t/zi, fiecare echipată cu cîte o singură linie tehnologică, dar de capacități diferite, diferența de preț de cost de ordinul a doi dolari pe tonă nu este atît de mare ca să justifice fenomenul real de extindere atît de rapidă a liniilor de 1200 t/zi.

Dacă se studiază costul tonei de amoniac produs de o instalație tot de 1200 t/zi, dar realizată în două linii paralele a cîte 600 t/zi fiecare, prețul de cost revine cu 1,10 dol. mai mare decît în cazul fabricației într-o instalație de capacitate echivalentă, echipată cu o singură linie tehnologică, iar volumul de investiții diferă cu 2,3 mil. dol., adică cu 10%, atingînd 25,1 mil. dol. în cazul instalației cu două linii a 600 t/zi față de 22,8 mil. dol. în cazul unei instalații echipate cu o singură linie tehnologică de 1200 t/zi.

Dintr-o analiză efectuată asupra cheltuielilor legate de vînzarea amoniacului în S.U.A., la fermierii din regiunea vestului mijlociu, rezultă că din 70 dol./t cît plătește fermierul uzinei, îi revin 27 de dolari, restul revenind cheltuielilor de transport, depozitare, beneficiile angrosistului etc., situație în care insta-

ațiile cu compresor boxer nu pot rezista. Pe baza unor astfel de situații se apreciază că dezafectarea instalațiilor mici ce funcționează pe vechiu' procedeu va continua în anii următori. Toate aceste concluzii sînt valabile numai în condițiile funcționării instalațiilor de amoniac la plină capacitate. Unele analize au arătat că o instalație de amoniac de 1000 t/zi funcționează în condiții economice dacă se realizează în doi ani, funcționează la 60% din capacitate în primul an, 80% în al doilea și 100% în al treilea an de la punerea în funcțiune. Dacă prin comparație am gîndi o instalație de capacitate egală alcătuită din trei linii tehnologice avînd fiecare 333 t/zi și lucrînd cu 100% capacitate din primul an de la punerea în funcțiune, instalațiile echipate cu compresoare centrifugale rămîn cu avantaje apreciabile. Dacă însă se compară costul tonei de amoniac obținut la 50% din capacitate în cazul unei instalații de 1200 t/zi pe o singură linie și în cazul unei instalații alcătuită din două linii a 600 t/zi prețul de cost crește cu numai 3 dol./t.

Perfecționările aduse de Kellogg liniilor de amoniac de 1000 t/zi au permis, analizîndu-se 21 de instalații, să se tragă concluzia că 86% din instalații au atins capacitatea nominală la sub 256 zile de la punerea în funcțiune, iar 50% din instalații în circa 61 de zile. Instalațiile cele mai noi, de capacități mari fiind strîns dimensionate au însă probleme mai grele la punerea în funcțiune, deși funcționează în condiții mult mai stabile decît instalațiile vechi echipate cu compresoare boxer.

Deși din punct de vedere statistic nu apar avantaje în cazul producției pe două linii de 600 t/zi în locul unei linii de 1200 t/zi, probabilitatea opririlor totale sunt mai mari în cea cu o linie decît în cea cu două linii tehnologice, așa încît alegerea uneia din cele două variante nu se poate face decît analizînd cauzele care au generat opriri în exploatare la un număr relativ mare de instalații.

În tabela de mai jos se indică după trei surse diferite sursele de opriri exprimate în procente din totalul opririlor pe cauze principale:

Cauza	% avarii		
	Finnerman Holroyd,	Kellogg ICI	ADL
Condiții de operare la pornire	15	—	—
Întîrzieri montaj	14	16	15
Deficiențe ale utilajelor	56	61	65
Greșeli de operare	15	13	10
Greșeli de proiectare	—	10	10

Din examinarea datelor prezentate rezultă că principala cauză de opriri este determinată de avariile ce apar la utilaje. Din analiza multiplelor cauze care generează astfel de avarii a rezultat că majoritatea sînt legate de folosirea unor materiale necorespunzătoare. Cele mai frecvente avarii au apărut, datorită unor aliaje necorespunzătoare folosite la construcția reformerului și a liniei de transfer de temperatură ridicată. O altă categorie de avarii, de asemenea importantă se semnalează la turbinele cu abur ce acționează compresoarele. Au apărut de asemenea avarii la compresoare, la sistemul de ungere și la cel de control.

O altă cauză este exploatarea turbinelor și a compresoarelor centrifugale de un personal insuficient specializat pentru aceste tipuri de utilaje. Opriri frecvente au apărut și datorită defecțiunilor ivite la ventilele mari.

Pentru eliminarea acestor deficiențe se acționează pe linia sporirii exigențelor în proiectarea și execuția utilajelor, precum și în controlul execuției. Întrucît majoritatea utilajelor în cadrul investițiilor de capacități mari sînt exploatate la limitele proiectate, calitatea execuției este hotărîtoare.

De asemenea, este necesară o pregătire superioară a personalului destinat exploatării instalației întrucît greșeli de operare pot provoca avarii de mari proporții instalației.

Progresele recente realizate în industria acidului sulfuric au fost generate în principal de cantitățile importante de bioxid de sulf și de acid sulfuric sub formă de mici picături, care poluează atmosfera din zona industrială respectivă.

Unele fabrici mai vechi elimină gaze reziduale cu pînă la 3000 p.p.m. SO_2 și cu pînă la 600 mg/m³ acid sulfuric. În unele state din S.U.A., la noile instalații de acid sulfuric, limita maximă de SO_2 în gazele reziduale este plafonată la sub 500 p.p.m., iar în alte țări industrializate chiar sub 100 p.p.m. Una din metodele cele mai eficiente de reducerea bioxidului de sulf din gazele reziduale o constituie introducerea sistemului de dublu contact, separatoare de picături de eficiență ridicată și dacă este nevoie, în final, o spălare finală a gazelor reziduale cu ajutorul unui solvent, de bioxid de sulf.

În procedeul de dublu contact, după ce gazele trec prin primul strat catalitic sînt răcite puternic înainte de introducerea lor în al doilea strat. După ce părăsesc soba de contact gazele sînt trecute printr-un schimbător de căldură și apoi introduse peste un al treilea strat de catalizator.

Bioxidul de sulf rezultat este absorbit într-un turn de absorbție după ce gazele au fost răcite în prealabil. Gazele reziduale rezultate din turnul de absorbție sînt preîncălzite înainte de a trece prin stratul catalitic final. O perfecționare a acestui procedeu, denumită procedeul DC/DA, respectiv dublu contact-dublă absorbție, se caracterizează printr-un randament ridicat de conversie, în condițiile unor investiții reduse.

Procedeul DC/DA, este de asemenea mai flexibil în operare și permite o stabilitate termică mai mare a straturilor de catalizator. În acest procedeu fluxul de gaze după ce trece prin primul strat de catalizator se desparte în două fiecare trecînd printr-un schimbător de căldură, după care se reunesc și trec prin al doilea strat de catalizator. În această variantă numai o jumătate din cantitatea de căldură rezultată la formarea trioxidului de sulf este utilizată la preîncălzirea gazelor primare.

Gazele, după conversie, trec într-un turn de absorbție prevăzut cu separator de picături, apoi prin schimbătoare de căldură și apoi prin camera finală de cataliză. După aceea, gazele sînt răcite cu ajutorul unor schimbătoare de căldură și trecute prin absorberul final înainte de a fi evacuate în atmosferă. În acest procedeu, temperatura gazelor la intrarea în camera finală de cataliză poate fi mai mică, egală sau mai mare decît cea care rezultă la ieșirea din prima cameră de cataliză, schimbătoarele de căldură montate pe circuite separate permițînd reîncălzirea gazelor la intrarea în camera finală de cataliză, în paralel cu încălzirea gazelor ce sînt introduse peste al doilea strat de catalizator.

În procedeul DC/DA randamentul conversiei bioxidului de sulf în trioxid de sulf depășește 99,9%, gazele reziduale avînd un conținut de sub 100 p.p.m. SO_2.

Principalul avantaj al procedeului DC/DA constă în faptul că acesta poate fi aplicat la instalațiile existente de acid sulfuric prin completarea acestora cu schimbătoare de căldură, un turn de absorbție, o pompă și cîteva răcitoare. Completarea vechilor instalații cu noile utilaje aduce în multe cazuri creșteri de capacități de producție de 25—30%, iar gazele reziduale ce rezultă sînt cu un conținut inferior de bioxid de sulf. Instalațiile existente funcționînd cu gaze, conținînd 8—8,5% SO_2, pot fi modificate prin procedeul DC/DA, pentru a funcționa cu gaze cu 10,5—11% SO_2, fapt ce duce la mărirea capacității de producție cu 25—30% față de capacitatea inițială.

Procedeul DC/DA poate fi utilizat și în cazul folosirii ca materie primă a unor gaze provenite din prăjirea piritelor sau a sulfurilor neferoase, cu un conținut de SO_2 ce poate scade pînă la 5%. Cu toate acestea se recomandă aplicarea lui la gaze cu un conținut de peste 10% SO_2, întrucît la concentrații mai reduse crește considerabil costul schimbătoarelor de căldură. Obținerea unor gaze cu 10—11% SO_2, prin prăjirea piritelor sau a sulfurilor metalelor neferoase, se poate realiza fie folosind cuptoare în strat fluidizat, fie utilizînd oxigen la prăjirea sulfurilor.

În instalațiile noi de acid sulfuric, cuptoarele de ardere a sulfului, care funcționează la temperaturi de peste 1100°C sunt căptușite la interior cu două straturi de cărămizi refractare și un strat de azbest care reduce temperatura pînă la 165°C, unde se găsește un strat de teflon continuu, aplicat pe tabla de oțel ce constituie peretele metalic al cuptorului. În exterior, peretele din oțel este echipat cu o manta de răcire confecționată din aluminiu, care este răcită cu apă.

Utilizarea teflonului elimină posibilitatea coroziunii mantalei de oțel a cuptorului de ardere și evită formarea de sulfat de fier între cărămizi și mantaua metalică.

Teflonul a fost utilizat și la căptușirea turnurilor de absorbție și de uscare, a pompelor și a rezervoarelor, pentru a preveni coroziunea instalației.

În ultimii ani au început să fie larg utilizate împletiturile de teflon ca separatoare de picături în turnurile de absorbție și în turnurile de uscare. Aceste împletituri permit evacuarea gazelor reziduale cu un conținut sub 60 mg/m³ acid sulfuric, gazele fiind în aceste condiții incolore.

Firma Parson a fost prima care a utilizat inele de intalox pentru umplerea turnurilor de absorbție, care permit reducerea secțiunii acestora la jumătate, în comparație cu turnurile de absorbție convenționale.

Progrese s-au obținut și în domeniul preparării catalizatorului. Instalațiile convenționale foloseau catalizatori sub formă de cilindri extruși, cu diametrul cuprins între 5 și 10 mm și cu o lungime de 5—15 mm. În prezent, se utilizează cilindri cu diametrul de peste 12 mm și lungimea de peste 30 mm. Noii catalizatori prezintă o suprafață specifică mai mare și o pierdere de presiune mai mică decît vechii catalizatori. Mai recent, în S.U.A., s-au oferit și catalizatori sub formă de sfere, care reduc și mai mult pierderea de presiune.

În domeniul reducerii poluării atmosferice ca urmare a răspîndirii reducerii de bioxid de sulf, în afara procedeelor de dublu contact descrise, s-au mai elaborat și alte procedee, din care mai importante sînt următoarele:

Procedeul de recuperare a bioxidului de sulf elaborat de Chemical Construction Corp., ce poate fi utilizat atît în industria acidului sulfuric, cît și în termocentralele în care combustibilii folosiți conțin sulf. Gazele reziduale conținînd bioxid de sulf sînt introduse într-un absorber de tip Venturi, în care intră în contact cu mediul de absorbție, ce are aspectul unui șlam, conținînd sulfit de magneziu, sulfat de magneziu și oxid de magneziu. Reacția principală ce are loc constă din formarea sulfitului de magneziu, din bioxid de sulf și oxid de magneziu. În afara acestora mai au loc și următoarele reacții secundare:

— formarea bisulfitului de magneziu din sulfit de magneziu, bioxid de sulf și apă;

— formarea sulfitului de magneziu din bisulfit de magneziu și oxid de magneziu;

— formarea sulfatului de magneziu din oxid de magneziu și trioxid de sulf;

— oxidarea sulfitului de magneziu la sulfat de magneziu cu ajutorul oxigenului.

După absorbția bioxidului de sulf, șlamul conținînd cristale de sulfit și sulfat de magneziu, precum și oxid de magneziu nereacționat, este supus separării, prin centrifugare soluția mumă fiind reintrodusă în circuitul de absorbție. Masa de cristale, conținînd $MgSO_3 6H_2O$; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ și MgO, este uscată la foc direct pentru uscare și deshidratare și apoi calcinată pentru descompunere la bioxid de sulf și oxid de magneziu. Masa de cristale se amestecă cu mici cantități de cărbune pentru reducerea sulfatului de magneziu la bioxid de sulf și oxid de magneziu. Din calcinare rezultă un gaz cu un conținut de 15—16% SO_2.

Oxidul de magneziu calcinat este reintrodus în circuit în timp ce gazele conținînd bioxid de sulf sînt utilizate la fabricarea acidului sulfuric. Dacă gazele reziduale rezultate dintr-o instalație conțin pînă la 7500 p.p.m. SO_2, prin procedeul descris se poate ajunge la o reducere a conținutului lor la 250 p.p.m. SO_2, iar dacă se pornește cu gaze reziduale cu un conținut de 1500—2500 p.p.m. SO_2 se poate ajunge la o reducere a lor pînă la 50 p.p.m. SO_2. Gradul de recuperare a sulfului este de 99%.

Studiile efectuate de APCO din S.U.A. (Air Pollution Control Office) cu privire la reducerea poluării atmosferei, au dus la următoarele concluzii:

În S.U.A., gazele reziduale de la instalațiile de acid sulfuric prin contact, conțin între 2 500 și 4 500 p.p.m. SO_2, precum și trioxid de sulf și vapori de acid sulfuric ce nu depășesc împreună 50 p.p.m. În cazul unei instalații de acid sulfuric de 500 t/zi cantitatea de bioxid de sulf ce se răspîndește zilnic în atmosferă atinge 7,5 t dacă concentrația în SO_2 este limitată la 2 000 p.p.m. Reducerea conținutului în SO_2 a gazelor reziduale sub 2 000 p.p.m. se realizează prin următoarele măsuri:

— introducerea unei cantități suplimentare de catalizatori în soba de contact;

— înlocuirea mai frecventă a catalizatorului;

— adaosul de oxigen în aerul folosit la combustia sulfului sau la prăjirea sulfiților;

— coborîrea temperaturii de reacție prin alegerea unui catalizator de temperaturi mai joase;

— operarea instalației sub capacitatea nominală.

Pentru reducerea compoziției gazelor reziduale, de la 2 000 p.p.m. SO_2 la sub 500 p.p.m. SO_2 măsurile tehnologice enumerate nu sînt suficiente, fiind necesară introducerea procedeului de dublu contact-dublă absorbție. Acest procedeu după experimentările efectuate nu permite reducerea conținutului în bioxid de sulf al gazelor reziduale sub 200 p.p.m. Pentru o reducere în continuare a conținutului de sulf de la 200 la 50 p.p.m., trebuie introduse procese suplimentare, a căror investiții și cost pe tonă de acid sulfuric, în cazul unei instalații de acid sulfuric de 250 t/zi, este exprimat în dolari:

	Investiții	Cost pe tona de acid sulfuric
— Spălarea gazelor cu Na_2CO_3 soluție, cristalizarea și vînzarea Na_2SO_3	570 000	3,0
— Spălarea cu șlam de MgO, calcinarea și recuperarea MgO și valorificarea SO_2	470 000	2,9
— Spălarea cu K_2SO_3 soluție, precipitarea $K_2S_2O_5$, recuperarea soluției de K_2SO_3	580 000	2,6
— Spălarea cu soluție de sulfit de metilamoniu cu recuperarea $(CH_3 — NH_3)_2SO_3$ și valorificarea SO_2	450 000	2,6
— Absorbția și oxidarea SO_2 în paturi de cocs cu obținerea de acid sulfuric (procedeul Lurgi Sulfacid)	neestimat	
— Spălarea cu șlam de var cu eliminarea $CaSO_3$; $CaSO_4$	260 000	2,5
— Spălarea cu soluție amoniacală, tratarea cu acid azotic pentru recuperarea SO_2 și vînzarea azotatului de amoniu	600 000	2,8

Pentru reducerea conținutului în bioxid de sulf sub 50 p.p.m. Chemico a efectuat pentru APCO ample cercetări ajungînd, în final, la două procedee posibile, și anume unul folosind site moleculare și altul folosind ca material adsorbant rășini schimbătoare de ioni. În cadrul aceleași acțiuni s-au studiat și procedee de valorificare a bioxidului de sulf din gazele reziduale provenite de la termocentrale, respectiv din surse ce nu dispun de instalații de acid sulfuric în care acesta să poată fi valorificat. În acest sens Chemico a elaborat un procedeu cu reciclarea parțială a aerului, denumit prescurtat PRAP în care oxidarea bioxidului de sulf are loc în prezența unui aer îmbogățit în oxigen și care este parțial reciclat. Al doilea procedeu elaborat de aceeași firmă, denumit procedeul de reciclare totală cu oxigen sau prescurtat TROP conduce oxidarea bioxidului de sulf în prezența oxigenului cu un mic adaos de gaze inerte folosite la controlul temperaturii. Conform calculelor, la o instalație de 500 t/zi acid sulfuric prin procedeul TROP, se elimină maxim 0,2 kg SO_2 pe zi. Datorită necesității unei instalații de separare a aerului, procedeul TROP implică un volum de investiții mai mare cu 25% față de o instalație convențională de acid sulfuric și cu 10—15% mai mare față de o instalație de acid sulfuric cu dublă absorbție. În ceea ce privește prețul de cost al tonei de acid sulfuric, rezultată prin acest procedeu, se apreciază că acesta este cu 0,5 dolari pe tonă mai mare, în comparație cu cel rezultat dintr-o instalație convențională, folosind sulful elementar ca materie primă.

În general, se apreciază că instalațiile existente și cele noi trebuie echipate cu sisteme de dublă absorbție, pentru menținerea gazelor reziduale sub 500 p.p.m. SO_2.

Costul echipării instalațiilor existente cu utilajele suplimentare de dublu contact — dublă absorbție se reflectă în prețul de cost al acidului sulfuric cu un spor de cheltuieli de 0,5—2,3 dolari în funcție de natura materiei prime utilizate și de mărimea instalației. În funcție de natura materiei prime utilizate această creștere a prețului de cost variază de la 5% la instalațiile ce folosesc sulf elementar, unde prețul de cost atinge 10 dolari pe tonă, pînă la 30% în cazul instalațiilor ce folosesc sulfuri și în care prețul de cost este de circa 7 dol./t.

Procedeele menite să reducă conținutul de SO_2 în gazele reziduale la sub 200 p.p.m. nu au fost experimentate pe scară largă industrială, pentru a se putea trage o concluzie clară.

Aceste procedee, după aprecieri preliminare, scumpesc tona de acid sulfuric cu 1—3 dol./lună.

Grupul american Stone and Webster a pus la punct un procedeu de absorbția bioxidului de sulf din gazele reziduale ale termocentralelor, care constă din absorbția acestuia într-o soluție alcalină, urmînd regenerarea electrolitică a absorbentului. Prima absorbție are loc într-o coloană cu formarea de sulfit de sodiu care în a doua treaptă de absorbție este trecută parțial în bisulfit. Oxizii de azot și oxigenul dizolvați în soluție trec parțial sulfiții și bisulfiții în sulfați. Soluția astfel formată este amestecată cu o soluție diluată de acid sulfuric, cu formarea de sulfat de sodiu și bioxid de sulf, care este separat uscat și apoi transformat în acid sulfuric. Soluția de sulfat de sodiu formată este trimisă într-o celulă de electroliză între o membrană și o diafragmă. În această celulă este regenerată, pe de o parte, soluția de bioxid de sodiu ce se reutilizează la absorbție, iar pe de altă parte, soluția de acid sulfuric. Conform unor calcule preliminare, dacă într-o termocentrală se utilizează combustibili cu un conținut între 1,5 și 7% sulf, costul instalației de absorbție alcalină a bioxidului de sulf este apreciat între 2,71 și 5,40 dolari pe fiecare kilowat de putere instalată. Costul instalației de recuperare a bioxidului de sulf este estimat la 2 450—4 900 dol./t zi de acid sulfuric recuperat. O instalație de acid sulfuric de 1 200 t/zi acid sulfuric recuperat, poate fi amplasată fie în apropierea unei termocentrale de 400 MW dacă combustibilul consumat conține în medie 6% sulf, sau a unei centrale de pînă la 2 300 MW dacă conținutul în sulf al combustibilului nu depășește 2%.

Din cheltuielile de operare ale unei astfel de instalații 80% reprezintă energia electrică consumată de celulele de electroliză, precum și cheltuielile de operare ale celulelor. Procedeul nu este încă industrializat în centralele termoelectrice mari, la care se poate instala o instalație de acid sulfuric cu o capacitate de producție zilnică de 400—500 t.

În actualul deceniu se prevede o creștere a producției de îngrășăminte cu azot în R. S. Cehoslovacă de 100% la sfîrșitul intervalului contîndu-se pe un excedent pentru export de 275 000 t N anual. Această creștere se bazează pe trecerea industriei de azot pe gaze naturale provenite atît din zăcămintele proprii, cît și importul de gaze naturale pe conducte din Uniunea Sovietică.

Cehoslovacia are o veche tradiție în producția de îngrășăminte azotoase, primul îngrășămînt fabricat fiind sulfatul de amoniu în 1884 prin valorificarea amoniacului rezultat ca subprodus la cocseria de la Ostrava. Dinamica producției de îngrășăminte cu azot în perioada 1963—1970 exprimată în mii t azot este indicată în tabela de mai jos:

	1963	1965	1968	1970
Sulfat de amoniu	32,2	35,6	41,2	55,5
Azotat de amoniu și de calciu	104,4	169,2	189,2	192,2
Cianamida de calciu	5,4	5,1	7,0	
Uree	4,0	1,2	25,2	31,6
Îngrășăminte complexe	7,8	3,0	5,0	55,2
Alte îngrășămtte cu azot inclusiv lichide	—	6,1	8,1	12,7

Produsul cheie în industria îngrășămintelor cu azot, și anume amoniacul realizat în patru unități, din care cea mai mare parte este amplasată la Sala nad Vahom și dispune de o capacitate totală de 244 000 t/an. Pe acest amplasament există de fapt trei instalații, utilizînd trei materii prime diferite, și anume: lignit, gaze de rafinărie și gaze naturale.

Amoniacul produs este utilizat la fabricarea de azotat de calciu și amoniu, uree și îngrășăminte complexe, a căror instalații sînt amplasate pe aceeași platformă.

Cea de-a doua uzină de azot din Cehoslovacia este amplasată la Straszke în Slovacia dispunînd din anul 1968 de o capacitate de producție de amoniac de 110 000 t/an N. Amoniacul produs este parțial folosit la fabricarea unor îngrășăminte complexe și parțial la fabricarea azotatului de amoniu tehnic.

Cea de-a treia instalație de amoniac este amplasată la Ostrava și folosește ca materie primă lignitul. Din amoniacul produs se fabrică azotat de calciu și amoniu, azotat de calciu, precum și sulfatul de amoniu. Cea de-a patra instalație este amplasată în cadrul centrului petrochimic de la Zahizi v Mostu. Aceasta a fost pusă în funcțiune în 1954 și ulterior extinsă, în prezent dispunînd de o capacitate de producție ce depășește 200 000 t/an N. Amoniacul produs este trimis la combinatul de îngrășăminte complexe de la Lovasice.

În deceniul actual se preconizează sporirea capacității de producție de amoniac cu circa 600 000 t/an prin construirea a două instalații de cîte 1 000 t/zi. Una din acestea urmează a se construi la Zaluzi folosind procedeul de oxidare parțială a produselor petroliere. Contractul a fost încheiat cu firma KHD din R. F. a Germaniei avînd ca prim furnizor firma Continental Engineering din Olanda. Contractul a fost încheiat în anul 1969.

Cea de-a doua instalație urmează a fi construită la Lala pe baza unui contract cu firma Uhde din R. F. a Germaniei, folosind procedeul I C I de reformare cu vapori.

Azotatul de amoniu și de calciu cu 25% N a constituit vreme îndelungată principalul îngrășămînt cu azot al industriei Cehoslovace. Principalele uzini producătoare sînt amplasate la Lala, cu o capacitate de producție de 40 000 t/an N și la Lovasice cu 100 000 t/an, o cantitate mai mică de circa 13 000 t/an fiind produsă la Ostrava care produce și 11 000 t/an azotat de calciu ca subprodus din fabricația de îngrășăminte complexe. Între anii 1970 și 1980 se întrevede o creștere a capacității de producție a azotatului de amoniu cu circa 100 000 t/an, axată în principal pe construirea unei instalații noi de acid azotic la Lala, instalație ce va dispune de o capacitate de producție de 230 000 t/an și care va fi pusă în funcțiune în anul 1972.

Ureea, care se produce în prezent la Lala și este utilizată în principal ca adaos la nutreț, este prevăzută a fi produsă în cantități mari ca urmare a construirii a două unități avînd fiecare o capacitate de producție de 198 000 t/an. Una din instalații s-a construit la Zalusi, iar a doua se află în curs de construcție la Lala. Fiecare din cele două instalații de uree se bazează pe alimentarea cu amoniac din cele două instalații de cîte 1000 t/zi. O parte din amoniacul produs la Lala va fi utilizat la fabricarea acidului azotic și, respectiv a azotatului de amoniu.

În actualul deceniu se prevede și fabricarea de îngrășăminte lichide. În ceea ce privește sulfatul de amoniu acesta va continua să rezulte ca subprodus atît la cocserii, cît și din fabricația caprolactamei, așa încît cantitățile ce se vor produce în anii viitori vor spori.

Datorită faptului că Cehoslovacia nu deține o bază de materii prime proprie pentru industria acidului sulfuric, atacul fosforitelor se face cu acid azotic pe linia fabricării de nitrofosfați, deși mulți agronomi preferă fosfatul de amoniu și superfosfatul triplu.

La Lala primul procedeu folosit a fost carbonitric, dar ulterior s-a trecut la procedeul sulfonitric, iar în viitor se preconizează trecerea la procedeul fosfonitric, utilizînd acid fosforic importat din Iugoslavia, într-o primă etapă. Procedeul sulfonitric este de asemenea utilizat în instalația de la Straszki și în noua instalație de la Semtin. La Postorna se află în curs de construcție o nouă instalație de îngrășăminte complexe ce va utiliza procedeul fosfonitric.

La Lovasice se utilizează un procedeu propriu în care rocile fosfatice sînt atacate cu acid azotic de 50%, iar azotatul de calciu tetrahidrat rezultat este precipitat prin răcire directă a amestecului de reacție cu ajutorul unei fracții petroliere răcite. Amestecul de acizi azotic și fosforic rezultat la atacul nitric este supus amonizării.

În afară de îngrășăminte, cercetătorii cehi au ajuns la concluzia că în agricultură se pot folosi cu multă eficacitate și explozivii, pentru dezintegrarea solurilor impenetrabile și impermeabile ce se află sub stratul arabil. Aceste straturi, pot crea dacă devin penetrabile și permeabile o rezervă de apă pentru solul arabil în perioadele de secetă și pot crea o circulație normală de aer în terenurile arabile. Pentru realizarea acestei permeabilități se fac în solurile impermeabile mici găuri în care se introduc explosivi. Explozia acestora fără să schimbe așezarea stratului, crează mici fisuri în solurile impermeabile în care poate pătrunde apa în timpul ploilor, creîndu-se astfel o rezervă de umiditate în sol.

Prin utilizarea explozivilor cu azot pot fi redate agriculturii terenurile mlăștinoase sau chiar solurile acide. Metoda permite, de asemenea, drenarea unor suprafețe mari de teren prin scurgerea apei de pe suprafața terenului în interiorul stratului permeabil. Explozivii pot fi, de asemenea, utilizați la escavarea unor canale de irigație, la creșterea pomilor fructiferi și cultura viței de vie.

★ ★ ★

În Republica Federală a Germaniei, la Gelsenkirchen — Buer, se construieşte, o fabrică de amoniac cu o capacitate zilnică de 1200 t. Proiectarea, ingineria şi punerea în funcţiune sînt asigurate de firma Uhde. Fabrica urmează să producă în 1973.

★

La Mersin — Turcia, în luna octombrie acest an, va intra în funcţiune, Combinatul de îngrăşăminte, cu mai multe instalaţii de fabricare a acidului sulfuric, azotic, fosforic, nitrocalcarului, fosfatului diamoniacal şi îngrăşămintelor complexe N P K.
Amoniacul se va importa din Kuweit, unde la începutul anului la Shuaiba a intrat în producţie, o instalaţie mare pentru producerea acestuia.

★

De curînd Uniunea Sovietică a semnat, un contract de colaborare cu firma engleză Constructors John Brown (C.J.B.) privind proiectarea şi ingineria unui sistem de transport prin conducte a 450 000 t/an etilenă pe teritoriul ţării, majoritatea de la complexul petrochimic din Nijnikamsk spre Kazan şi Ufa. Intrarea în funcţiune este prevăzută peste doi ani. Valoarea contractului se ridică la 7,75 mil. lire sterline. Sistemul include două conducte integrate cu diametrul de circa 0,2 m, totalizînd circa 755 km, cu trei staţii de comprimare fiecare, fabrici de lichefiere, rezervoare de depozitare criogenică, cu un înalt grad de automatizare. Capacitatea de transport este de 30 t/h.

★

În prima jumătate a acestui an, industria chimică a Poloniei a înregistrat, cel mai înalt ritm de dezvoltare atingînd 10,2% faţă de aceeaşi perioadă a anului 1970, şi comparativ cu 6,4% producţia industrială globală.
Producţia de îngrăşăminte a crescut cu 17%, cea de acid sulfuric cu 14,2%, iar cea de fibre sintetice cu 9,8%.
În acelaşi timp, exportul a crescut cu nu mai puţin de 24,2%, iar importul cu 10,5%.

★

În cadrul fabricii de acid sulfuric şi ciment din gips de la Whitehaven, două din cele cinci cuptoare de ciment urmează să fie înlocuite cu două camere de ars sulful, cu o capacitate zilnică de 600 t H_2SO_4.
Deşi instalaţia lucrează din 1955, costurile de întreţinere sînt destul de ridicate şi fac procedeul neeconomic, ceea ce a dus la schimbarea materiei prime şi, de aici, a unor utilaje la adaptarea celor existente.
Modificările vor fi gata în 1973.

★

În Statele Unite a început să producă complexul chimic de la Plaquemine, care a costat 44 mil. dolari. Aici se vor fabrica anual circa: 378 mil. l metanol, după procedeul I.C.I. de presiune joasă, circa 90 000 t fenol şi 55 000 t acetonă, după procedeul ce utilizează ca materie primă cumenul.
Darea în funcţiune a decurs neobişnuit de uşor; s-a pornit de la capacitatea de 50%, care a fost mărită treptat.

★

Bulgaria a semnat de curînd un contract cu firma OSW-Linz, privind echiparea a 18 coloane de sinteză a amoniacului cu instalaţii pentru recuperarea platinului după un procedeu pus la punct de firma austriacă. Licenţa a fost cedată spre a fi folosită în 84 de instalaţii de fabricare a amoniacului, în oricare parte a lumii.

★

În cadrul complexului de îngrăşăminte de la La Pallice—Franţa, Societatea Compagnie Française de l'Azote dezvoltă fabricarea fosfatului monoamoniacal Minifos, după procedeul Fissons.
Instalaţia va avea o capacitate de 132 000 t/an şi urmează să intre în funcţiune în anul următor.
Fosfatul monoamoniacal se va utiliza ca intermediar la fabricarea îngrăşămintelor compuse cu mai multe elemente.

★

Societatea americană Dow Chemical a pus la punct un procedeu de epurare a apelor cu conţinut ridicat de metale alcaline-pămîntoase, ce se aplică la scară industrială în localitatea Pennsylvania. Instalaţia, cu o capacitate zilnică de circa 2 000 m³, şi care a costat 800 000 dolari, aplică procedeul de demineralizare pus la punct de Societatea Dow, cunoscut sub denumirea de SUL-bi SUL, care permite obţinerea apei potabile.
Procedeul utilizează două răşini schimbătoare de ioni: Dowex HCR-W — o răşină puternic acidă — şi Dowex SBR — o răşină puternic bazică, a căror regenerare se face în sistem continuu.
Apa intră în instalaţia de epurare cu un conţinut de 1500 p.p.m. substanţe solide dizolvate, în special sulfat de calciu şi magneziu şi iese cu 150 p.p.m.

★

Societatea Monsanto — S.U.A. construieşte în Brazilia, la Cubatao, o fabrică de tripolifosfat de sodiu, ce va costa 7 mil. dolari.
Nu au fost publicate date în legătură cu capacitatea şi procedeul aplicat.
Darea în funcţiune va avea loc în anul 1974.

★

Una din cele mai mari fabrici de amoniac, cu o capacitate de 1550 t/zi, a intrat de curînd în funcţiune în Japonia, la Chiba.
Instalaţia lucrează după procedeul Kellogg Co., care a asigurat ingineria de bază.
Proiectarea s-a făcut de către Societatea niponă Sumitomo Chem. Engineering Co.
Ca materie primă se poate utiliza: butanol, hidrocarburi uşoare etc.

★

Societatea marocană de stat pentru exploatarea şi valorificarea fosfaţilor a semnat un contract cu firma daneză Haldor Topsoe, privind proiectarea şi construirea unei fabrici de acid fosforic şi a unei fabrici de fosfat monoamoniacal.
Lucrările vor începe în primăvara anului 1973. Ambele produse sînt destinate în întregime exportului.
Valoarea contractului este de 430 mil. coroane daneze.

★

În Olanda, în cadrul complexului de la Gleen, ce aparţine societăţii D.S.M., a început în vara anului 1970 construcţia unei fabrici pentru obţinerea argonului şi heliului din gazele reziduale de la fabricarea amoniacului.
Instalaţia este prima de acest fel din lume ce valorifică ambele gaze. În Franţa este în funcţiune o fabrică de acest fel, însă recuperează numai heliu.
Gazele deşeu conţin: metan, argon, heliu şi urme de kripton şi xenon, impurificate cu amoniac. Separarea celor două gaze, produse finite, se realizează prin răcire, după ce în prealabil amoniacul s-a separat cu apă deionizată.
Contractorul — firma Linde — garantează o puritate a ambelor produse de 99,999%.
Capacitatea instalaţiei este de 200 000 m³/an heliu şi 4 mil. m³/an argon.
Pînă în prezent, peste 95% din necesarul de heliu de 1,4—1,7 mil. m³/an al Europei de Vest este asigurat de S.U.A. şi Canada.
Prin intrarea în funcţiune a noii instalaţii, 20% din necesarul Europei de heliu — gaz sau lichefiat — se va produce la Gleen.

★

În Polonia, în cadrul complexului de la Brzeg Dolny — din regiunea Wroclaw, se realizează o fabrică de oxid de propilenă — propilenglicol, cu o capacitate de 12 000 t/an.
O treime din producţie va fi convertită în propilenglicol farmaceutic. Clorul necesar este furnizat de o instalaţie existentă în cadrul aceluiaşi complex.
Costul instalaţiei este de circa 1 mil. lire sterline, peste 80% reprezentînd echipament fabricat în Polonia.
Instalaţia se realizează în colaborare cu Petrocarbon-Develop. Ltd. — Anglia, care asigură ingineria de bază şi unele utilaje speciale.

★

În Japonia, la Kawasaki City, în toamna anului viitor, va intra în funcţiune o fabrică pentru separarea paraxilenului şi izomerizarea xilenului, ce va lucra

după un procedeu pus la punct de firma Toray Indust.
Acesta constă în utilizarea unui absorbant puternic, combinat cu procedeul obişnuit de separare a xilenului la temperatură joasă. Randamentul este de peste 90%, procedeul decurgînd la temperaturi cuprinse între 100 şi 200°C.
Izomerizarea xilenului are loc la temperaturi cuprinse între 250 şi 550°C, folosind un catalizator propriu specific procedeului.
Capacitatea instalaţiei va fi de 100 000 t/an.

★

În Ungaria, la Leninvaros, în colaborare cu firma vest-germană Linde A.G. — se construieşte o fabrică de 250 000 t/an etilenă. Contractul, a cărui valoare este de 20 mil. lire sterline, include construcţia unei unităţi de 125 000 t/an propilenă, rezervoare mari pentru depozitarea etilenei şi propilenei, precum şi echipament pentru lichefiere şi manipulare.

★

Iranul a semnat de curînd un contract de colaborare cu grupul Mitsui, pentru construirea în această ţară a unui mare complex petrochimic, care va costa 350 mil. dolari.
Lucrările urmează să înceapă anul viitor, darea în funcţiune fiind planificată pentru 1976.
Aici se vor fabrica anual 300 000 t etilenă, 450 000 t compuşi aromatici şi 250 000 t sodă caustică. De asemenea, se vor produce şi alte substanţe derivate din cele trei produse principale. Simultan, se vor face intense lucrări de explorare şi dezvoltare a producţiei de petrol. În acest sens au fost semnate trei contracte cu două firme din S.U.A. şi una din Japonia.

★

Lîngă Rotterdam, la Pernis, se montează o fabrică pentru producerea di-fenilol-propanului (DPP), cu o capacitate de 55 000 t/an, ce urmează să producă la sfîrşitul anului 1973.
Noua instalaţie aplică un procedeu pus la punct de firma Shell Chemie Co., fabrici similare fiind în funcţiune în S.U.A. şi Anglia.
Majoritatea produsului se va utiliza la obţinerea răşinilor epoxi şi a policarbonaţilor pentru care este necesară o puritate mare a acestuia.
Ca materie primă se utilizează fenolul şi acetona.

★

În regiunea oraşului Le Havre — Franţa, societatea Goodyear construieşte o fabrică de poliizopren, ce va fi comercializat sub denumirea de Natsyn.
Darea în funcţiune va avea loc în anul 1973.
Nu au fost publicate date în legătură cu capacitatea de producţie şi procedeul de lucru, menţionîndu-se numai că produsul finit se comportă deosebit de bine la temperaturi scăzute.

★

O fabrică pentru producerea a circa 90 000 t/an acid tereftalic este în construcţie la Wilmington — S.U.A., alături de una de dimetiltereftalat ce urmează a fi gata în anul 1973.
Cele două produse continuă să fie materiile prime cele mai favorizate pentru fabricarea fibrelor poliesterice.

• DOCUMENTARE • DOCUMENTARE •

CHIMIE FIZICĂ, CINETICĂ. CATALIZĂ

Proprietăţile fizico-chimice ale soluţiilor saturate din sistemul $Mg(NO_3)_2 — Be(NO_3)_2 — H_2O$. S-a studiat experimental sistemul $Mg(NO_3)_2 — Be(NO_3)_2 — H_2O$ la temperatura de 25°C, determinîndu-se principalele caracteristici ale sistemului, şi anume: solubilitatea, densitatea, viscozitatea, conductibilitatea electrică, indicele de refracţie. S-a stabilit că sistemul cercetat, la saturaţie şi la temperatura de 25°C, este eutonic, conţinînd 4,85% greutate $Mg(NO_3)_2$ şi 47,97% greutate $Be(NO_3)_2$.

Balaşova, E. F. şi Proţenko, P. I., Ucr. Him. J., **37**, nr. 9, sept. 1971, p. 870–873.

Membrane sintetice. III. Interpretări teoretice ale potenţialului de membrană. Potenţialele de membrană reprezintă o măsură directă pentru permselectivitatea unei membrane schimbătoare de ioni. Comportarea unei anumite membrane în condiţii diferite poate fi anticipată dacă fenomenele de membrană şi, în special, potanţialul sînt bine cunoscute.
În articol sînt explicate diferitele aproximări teoretice necesare pentru calculul potenţialului de membrană. Discuţiile sînt limitate la o membrană încărcată negativ, adică schimbătoare de cationi, care separă două soluţii de concentraţii diferite ale aceluiaşi electrolit; soluţiile sînt supuse la aceleaşi temperaturi şi presiuni şi au acelaşi cation ca membrana.
Se trage concluzia că termodinamica proceselor ireversibile este aproximaţia cea mai fructuoasă şi cea mai realistă la tratarea proceselor de membrană.
Articolul are 84 referinţe bibliografice.

Jerome, R., Ind. Chim. Belge, **36**, nr. 7–8, iul-aug. 1971, p. 578–588.

Difuziunea în amestecuri lichide formînd complecşi simpli. În multe amestecuri de lichide organice se formează complecşi solut-solvent.
În lucrare se prezintă o metodă pentru prezicerea difuzivităţii în lichide care ţine seamă de formarea de complecşi solut-solvent. Se consideră tipul cel mai simplu de amestec binar care formează un complex, anume atunci cînd o moleculă de solut A se poate combina cu o moleculă de solvent B şi formează complexul A_1B_1. Cu ajutorul modelului de „soluţie ideală" al unui lichid asociat s-a arătat că se pot prezice difuzivităţile în amestecuri lichide binare diluate.
Pentru testarea ecuaţiilor teoretice la diferite amestecuri binare s-a folosit o metodă cu celule cu diafragmă. Rezultatele experimentale au fost comparate cu cele ale altor autori care au folosit metode de difuziune interferometrice.
Lucrarea are 35 referinţe bibliografice.

Ratcliff, G. A. şi Lusis, M. A., Ind. Eng. Chem. Fundam., **10**, nr. 3, aug. 1971, p. 474–477.

Influenţa temperaturii asupra efectului termic în reacţii cu formare de complecşi. Efectul termic al reacţiilor însoţite de complexare în soluţii variază considerabil în funcţie de temperatură, într-o serie de cazuri variaţiile de temperatură avînd drept consecinţă chiar o schimbare a semnului efectului termic. Au fost stabilite condiţiile care trebuie respectate în calculul valorii ΔH în funcţie de temperatură $1gK$. Se prezintă corecţiile efectuate asupra datelor termodinamice privitor la formarea unor complecşi ai elementelor pămînturilor rare.

Iaţimirski, K. B., Vasiliev, V. P., Kostromina, N. A. şi Korableva, V. D., Teoret. Experim. Him., 7, nr. 4, iul–aug. 1971, p. 460–465.

Dependenţa de temperatură a vîscozităţii pentru fluide criogenice în starea lor de lichide saturate. Indicaţiile din literatură pentru o serie de fluide criogenice (hidrogen, neon, argon, azot, oxigen, oxid de carbon, metan), în stare de lichid saturat au fost utilizate pentru stabilirea dependenţei viscozităţii de temperatură într-un larg domeniu de temperaturi pînă la punctul critic. Pentru fiecare substanţe s-au tratat curbele pentru log μ funcţie de $1/T_R$. Datorită neliniarităţii observate în relaţia dintre $\cdot\mu$ şi $1/T_R$, aproape de punctul critic s-a mai introdus un parametru K, astfel încît expresia dependenţei viscozităţii de temperatură: $\mu = Ae^{n/T}$, unde A şi n sînt constante devine: $\mu + K = \alpha e^{m/T_R}$.

S-a constatat că, cu excepția oxigenului, α este constant pentru toate substanțele, iar parametrii K și m depind de masa moleculară.
Compararea viscozităților calculate după relația dată cu cele stabilite experimental arată concordanță.

Agrawal, G. M. și Thodoș, G., Ind. Eng. Chem. Fundam., **10**, nr. 3, aug. 1971, p. 433–438.

Studiul cinetic al reacției termice a benzenului. Cunoașterea reacției termice a olefinelor $C_2 - C_4$ și a naftenelor nesaturate au contribuit la lămurirea schemei reacției de formare a cocsului și gudroanelor în timpul pirolizei hidrocarburilor din petrol.
În lucrare a fost cercetată din punct de vedere cinetic reacția termică a benzenului în condiții premergătoare descompunerii nucleului aromatic. S-a lucrat într-un reactor de cuarț în domeniul de temperaturi 700—850°C și durate de ședere 0,24—3,4 s. S-au găsit ca produși principali ai reacției bifenil și hidrogen, apoi cantități mici de piren și alți compuși cu cicluri policondensate. Cineticile de reacție erau de ordinul 2. Adăugarea a circa 10% mol. de naftalină la benzen micșorează viteza și conduce la obținere de α- și β-fenilnaftalina, pe cînd un adaos de etilbenzen crește viteza de reacție și dă o cantitate mai mare de gudroane și cocs.

Sakai, T., Wada, S. și Kunugi, T., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **10**, nr. 3, iul. 1971, p. 305–308.

Clorurarea etilenei la temperatură ridicată. Cinetica reacției și influența oxigenului. Cinetica clorurării etilenei s-a studiat în intervalul de temperatură 250—385°C. Viteza de reacție este de ordinul întîi față de concentrația clorului și etilenei și nu depinde de adaosul de gaz inert. Modificarea energiei de activare de la 17 kcal/mol la 250—350°C la 30 kcal/mol la 345—385°C este legată de trecerea procesului de inițiere și rupere a lanțului de la pereții reactorului în interiorul acestuia. Adaosuri mici de oxigen duc la accelerarea reacției și modifică caracterul cineticii. Viteza maximă a reacției este de ordinul doi față de Cl_2, 0,5 față de C_2H_4 și 1,5 față de O_2. Gazele rare încetinesc reacția. Energia de activare în prezența a 0,5% O_2 este de 51 kcal/mol. Datele obținute se explică prin faptul că în reacția cu O_2 se formează particole excitate a căror descompunere duce la o reacție în lanț, ramificată. Sînt interpretate cauzele acțiunii de încetinire a reacției de clorurare a etilenei de către cantități mari de oxigen.

Sohanov, G. V., Molcianova, S. I., Revzin, A. I. și Stern V. I., Kinetika i Kataliz, **12**, nr. 4, iul.—aug., p. 854–864.

Influența otrăvirii catalizatorilor asupra ordinului reacțiilor chimice în domeniul difuziunii interne. A fost elaborat un model matematic al reacțiilor de forma $A + B \rightarrow R + S$, într-un strat de catalizatori poroși, sferici, care prezintă diferite grade de otrăvire și o distribuție variabilă a agentului de otrăvire în interiorul particulelor de catalizator. S-a dedus o relație matematică care exprimă dependența ordinului de reacție chimică pe catalizatorii otrăviți în funcție de modul de otrăvire a acestora. S-a stabilit că în cazul unei otrăviri omogene a catalizatorilor, ordinul de reacție este independent de gradul de dezactivare a catalizatorului în întregul domeniu al difuziunii interne pentru reacțiile catalitice obișnuite, adică cele de ordinul cuprins între 0 și 2.

Hlubuček, V. și Pašek, J., Chem. Prûmysl., **21**/(**46**), nr. 9, sept. 1971, p. 433–437.

Despre cauzele dezactivării catalizatorului de CdO — P_2O_5 la hidratarea în fază de vapori a acetilenei la acetaldehidă. În scopul elucidării cauzelor dezactivării catalizatorului de CdO — CaO — P_2O_5 în procesul de hidratare a acetilenei la acetaldehidă s-au studiat proprietățile unor probe de catalizator proaspăt și catalizator după 2700—4380 ore de funcționare. S-a constatat că dezactivarea, care se exprimă prin scăderea activității totale, se explică în primul rînd prin reducerea suprafeței specifice a catalizatorului, avînd loc și o scădere rapidă a activității specifice.
Se exprimă părerea că una din cauzele micșorării activității specifice a catalizatorului este formarea soluțiilor solide de fosfat de cadmiu și fosfat de calciu, care duc la scăderea capacității catalizatorului de a activa acetilena.

Gorin, I. A. și Gorn, I. K.' Kinetika i Kataliz, **12**, nr. 4, iul.—aug. 1971, p. 990–995.

INGINERIE CHIMICĂ

Aspecte noi în procesul de cristalizare din solvenți. Cristalizarea din solvenți reprezintă un proces deosebit de promițător, în special în cazurile cînd se urmărește obținerea unor produse cristaline de înaltă puritate sau atunci cînd procedeele uzuale de cristalizare nu au o eficiență suficient de ridicată. Se prezintă un studiu care cuprinde toate etapele procedeului: agitarea masei de cristale în solventul ales, centrifugarea, spălarea cristalelor. Drept solvenți se pot utiliza lichide nemiscibile, miscibile și parțial miscibile între ele. Se prezintă datele experimentale obținute pentru diferite sisteme de solvenți și schema tehnologică de principiu a unei instalații industriale de cristalizare din solvenți.

Cutts, G. G. și Wells, G. L., Chem., Proc. Eng. **52**, nr. 7, iul. 1971, p. 71–74.

Evaluarea eficienței instalațiilor de cristalizare pe baza datelor granulometrice. S-a stabilit că compoziția granulometrică a produselor rezultate prin cristalizare poate furniza o serie de informații valoroase asupra modului de desfășurare a procesului și a eficienței utilajelor în care se efectuează cristalizarea. A fost pusă la punct o metodă care permite, pe baza unei relații matematice, să se calculeze viteza de formare a germenilor și viteza de creștere a cristalelor în funcție de structura granulometrică a produselor. Pe baza relațiilor stabilite se pot face aprecieri și asupra modului de funcționare a utilajelor, precum și a apariției unor fenomene secundare (sfărîmări de cristale, separarea fracțiunii fine, redizolvarea cristalelor).

Nyvit, J., Chem. Prûmysl, **21**, nr. 8, aug. 1971, p. 378–381.

Formarea depunerilor în instalațiile de cristalizare. Se analizează cauzele formării depunerilor cristaline pe pereții, conductele etc. instalațiilor de cristalizare și se prezintă factorii fundamentali care influențează formarea acestor depuneri. Pe baza unor considerații de ordin teoretic și a unor date experimentale se deduce regimul de lucru optim al cristalizoarelor și se stabilesc relațiile matematice care descriu desfășurarea normală a procesului.

Nyvit, J., Chem. Prûmysl., **21**/(**46**), nr. 9, sept. 1971, p. 425–429.

O corelație generalizată pentru constantele lui Henry în sisteme nepolare. Proprietățile termodinamice ale unei soluții lichide diluate pot fi determinate din legea lui Henry, care arată că fugacitatea unui solut este proporțională cu fracția lui molară în fază lichidă. Constanta de proporționalitate — constanta lui Henry — este o funcție de temperatură și, în măsură mai restrînsă, de presiune. A fost derivată o expresie termodinamică generalizată pentru constantele lui Henry, care este bazată pe mecanici statistice ale soluțiilor lichide diluate, împreună cu teoria a două fluide a lui Scott și o ecuație empirică de stare.
Dacă constantele lui Henry sînt înregistrate în funcție de temperatură, atunci din corelație se poate stabili maxima observată pentru unele sisteme.
Corelația a fost aplicată la o varietate de sisteme binare, într-un larg domeniu de temperatură.
Articolul are 43 referințe bibliografice.

Preston, G. T. și Prausnitz, J. M., Ind. Eng. Chem. Fundam. **10**, nr. 3, aug. 1971, p. 389–397.

Separarea unor amestecuri de ape și lichide organice prin pervaporare. Procesele de separare cu ajutorul membranelor pentru separarea unor amestecuri organice sau apoase-organice înregistrează în ultimul timp progrese însemnate în ceea ce privește tehnologia lor.
În lucrare se prezintă mecanismul transportului prin membrană și se discută teoria în legătură cu rezultatele obținute pentru sistemul acetonă-apă-polipropilenă, care ilustrează validitatea mecanismului difuziv. În final sînt conturate unele din aplicațiile majore care se întrevăd pentru rezolvarea unor probleme de separare cu ajutorul pervaporării.

Featherstone, W. și Cox, T., Brit. Chem. Eng., **16**, nr. 9, sept. 1971, p. 817–819.

Tendințe de dezvoltare în aparaturi de coloane. După o prezentare pe scurt a metodelor actuale care permit calculul transportului de masă, cum și al hidraulicei

pe talere, sînt descrise, cu exemplificări, tendinţele mai importante în ce priveşte aparatura de contact: talere care funcţionează în regim de pulverizare, aparate care lucrează în contracurent, diferite tipuri de umpluturi de mare capacitate, coloane cu filme, aparate cu auxiliare mecanice etc. Sînt atinse, de asemenea, anumite aspecte de optimizare.
Articolul are 51 referinţe bibliografice.

Hoppe, K., Brit. Chem. Eng., **16**, nr. 9, sept. 1971, p. 807–813.

Experienţa practică la optimizarea unui reactor de sinteza amoniacului. Se elaborează un sistem de control digital direct pentru optimizarea automată a unui reactor de sinteza amoniacului şi se verifică pe date practice. La elaborarea modelului matematic al reactorului de sinteză se fac o serie de simplificări (zona de reacţie constituie un strat de catalizator cvasiomogen; datorită coeficientului mare de transfer, temperatura peretelui reactorului este egală cu cea a stratului catalitic etc.). Modelul matematic derivă din ecuaţii de transfer neliniare statice şi liniare dinamice. Acest model constituie o aproximare a modelului complet, compus dintr-un sistem de ecuaţii diferenţiale parţiale cvasiliniare. Se fac corecţii pentru lungimea zonei otrăvite a stratului catalitic, activitatea catalizatorului, coeficientul de transfer termic şi erorile sistematice de măsurătoare. Prin optimizare se obţin valori pentru parametrii. Pe baza datelor se face sinteza sistemului de reglare, prin optimizarea modelului static, minimalizîndu-se factorii care caracterizează comportarea dinamică.

Balzer, D., Iljin, B., Reinig, G. şi Scholz, V., Chem Tech., (Berlin), **23**, nr. 9, sept. 1971, p. 513–516.

Optimizarea unor reactoare tubulare ciclice cu catalizator în degradare. Foarte mulţi catalizatori comerciali se degradează în timp. Ca atare optimizarea unor reactoare chimice care lucrează cu asemenea catalizatori este de mare importanţă.
În lucrare s-a derivat un principiu de maxim şi s-a propus un algoritm computaţional pentru optimizarea unor reactoare tubulare ciclice cu catalizatori care se degradează.
Sînt discutate diferite aproximaţii pentru a găsi secvenţa optimă de regenerare şi s-au efectuat studii asupra influenţei parametrilor cinetici.
Exemplele folosite pentru ilustrarea teoriei şi a algoritmului computaţional sînt foarte simple şi metoda poate fi aplicată la o serie de probleme, cum este cracarea catalitică, reformarea şi dehidrogenarea.
Lucrarea are 25 referinţe bibliografice.

Agunye, A. F. şi Ray, W. H., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. **10**, nr. 3, iul. 1971, p. 410–416.

Cercetări experimentale cu privire la supraîncălzirea locală într-un reactor cu amestecare, adiabatic, cu funcţionare continuă. Procese de supraîncălziri, respectiv subîncălziri, în reactoare chimice pot fi considerate drept perturbări, ale căror cauze se găsesc în interiorul reactorului. Pentru stabilirea diferitelor cauze care pot conduce la supraîncălziri locale în reactoare cu amestecare, adiabatice, cu funcţionare continuă, a fost stabilit un model, experimentat pe exemplul reacţiei dintre NaOH şi HCl. S-a constatat că supraîncălzirea locală se produce mai ales între tuburile de alimentare şi agitator, pe cînd între agitator şi suprafaţa lichidului, temperatura se menţine practic constantă, concordînd cu temperatura de ieşire. Influenţa turaţiei agitatorului asupra temperaturii de ieşire este neglijabilă în cazul unei reacţii rapide, cum este neutralizarea.

Václavek, V. şi Vesely, V., Chem.-Ing.-Tech., **43**, nr. 17, sept. 1971, p. 985–989.

Date pentru proiectarea procesului de nitrare, în fază de vapori, a butanului. Au fost studiaţi, randamentul, conversia şi produsele rezultate la nitrarea în fază de vapori a *n*-butanului.
Nitrarea a fost efectuată într-un reactor cu sare topită care permite un control bun al temperaturii şi un contact minim între reactanţi şi acele suprafeţe ale reactorului care ar influenţa defavorabil natura produselor obţinute. S-a lucrat în domeniul de temperatură 385—455°C, cu raport molar *n*-butan/acid azotic de 3—7, viteza de curgere a reactorului fiind 0,433—1,235 mol g./min.
Ca sistem de analiză s-a folosit cromatografia de gaze.
Pentru a aplica corelaţii asupra datelor obţinute s-au folosit metode statistice. Cu ajutorul analizei de regresie multiple s-au dezvoltat corelaţii analitice, utile pentru proiectarea şi optimizarea economică a procesului.

Hankinson, R. W. şi Burnet, Jr. G. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., [illegible], nr. 3, iul. 1971, p. 293–296.

CHIMIE ANORGANICĂ

Obţinerea şi analiza termică a peroxidului de potasiu. Peroxidul de potasiu, K_2O_2, s-a obţinut prin descompunerea termică a bioxidului de potasiu, KO_2, la temperaturi de 340—350°C şi la o presiune reziduală de $1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg. Descompunerea s-a realizat în vase de alumină, în interval de 6—10 ore. Produsul obţinut avea o puritate de 99,8% K_2O_2. A fost trasată termograma peroxidului de potasiu, stabilindu-se că la temperatura de 533°C, compusul se descompune violent.

Peicea, D. A., Sauka, I. I. şi Bruner, V. I., Izv. Akad. Nauk., Latv. S.S.R., Ser. Him., nr. 4, 1971, p. 386–388.

Solubilitatea hidroaluminocarbonaţilor de sodiu şi de potasiu în soluţii de carbonat de sodiu şi de carbonaţi de sodiu şi de potasiu. În legătură cu valorificarea nefelinelor şi a altor materii prime nebauxitice, s-a cercetat solubilitatea hidroaluminocarbonaţilor de sodiu şi potasiu în decursul procesului de carbonatare a soluţiilor de aluminat. S-a stabilit experimental că solubilitatea compuşilor cercetaţi este mai mică decît cea a gelului de hidroxid de aluminiu, a baieritului şi a hidrargilitului. Solubilitatea hidroaluminocarbonatului de sodiu, atît în soluţiile de sodă, cît şi în soluţiile de sodă-potasă, creşte proporţional cu creşterea concentraţiei soluţiilor. Hidroaluminocarbonatul de potasiu are o solubilitate ceva mai ridicată faţă de cel de sodiu. Ambele tipuri de hidroaluminocarbonaţi sînt mai solubile în soluţii de sodă decît în soluţii de sodă-potasă.

Smirnov, M. N. şi Misanina, M. V., Ţvetn. Metalli, **44**, nr. 8, aug. 1971, p. 33–35.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Reducerea neregularităţilor în succesiunea efectelor anodice în electroliza aluminiului. Folosind un sistem de control centralizat al instalaţiei de electroliză a aluminiului, s-a stabilit că apariţia periodică a efectelor anodice este corelată cu gradul de epuizare a electrolitului. A fost elaborat un sistem grafic, pe baza căruia pot fi reduse neregularităţile în succesiunea efectelor anodice şi care permite să se mărească stabilitatea intensităţii de curent în seria de celule şi asigură posibilitatea unei alimentări mai uniforme a celulelor.

Derkaci, A. S., Ekimov, V. N., Minţiş, M. I., Şternn, V. I., Ţvetn. Metalli., **44**, nr. 8, aug. 1971, p. 24–26.

Rafinarea catodică a plumbului în topituri de hidroxid de sodiu în vederea purificării de telur. A fost elaborat un nou procedeu de purificare a plumbului de telur, bazat pe rafinarea catodică a plumbului topit într-un electrolit format din NaOH topit, la temperatura de 350°C. În decursul procesului de electroliză telurul, aflat ca impuritate, se combină cu sodiul, formînd compusul Na_2Te, foarte puţin solubil în plumbul topit. Compusul format trece din electrolit la anod, unde se oxidează. Procedeul de rafinare electrochimică permite purificarea plumbului de telur pînă la atingerea unor concentraţii reziduale mai mici de $1 \cdot 10^{-6}$% Te în Pb.

Delimarski, I. K., Zarubiţki, O. S. şi Penkalo, I. I., Izv. Vissih Ucebn. Zavadenii, Ţvetn. Metallurghia, **14**, nr. 4, 1971, p. 78–81.

Reducerea minereurilor de fier de către metan în strat fluidizat. A fost cercetată reducerea unui minereu hematitic cu metan în strat fluidizat, urmărindu-se în special influenţa temperaturii, concentraţiei de metan, granulaţiei minereului şi duratei de şedere a metanului în reactor asupra duratei de reducere şi vitezei maxime de conversie a minereului S-a constatat că viteza reducerii este favorizată de temperatură ridicată şi de concentraţie mare de metan, pe cînd granulaţia şi durata de şedere au influenţă redusă. Operaţiile pot fi efectuate însă numai pînă la 850°C, întrucît temperaturi superioare pot conduce la sinterizarea sau aglomerarea particulelor de minereu.

Ruprecht, P. şi Baerns, M., Chem.-Ing.-Tech., **43**, nr. 16, aug. 1971, p. 894–902.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Încercări de obținere a gazului inert din gazele reziduale ale unei instalații de acid azotic. Prin reducerea catalitică cu hidrogen pe catalizator de paladiu se obține din gazele reziduale ale unei instalații de acid azotic un azot utilizabil drept gaz inert. La încercări de pînă la 25 000 $m^3/h \cdot m^3$ gazul rezultat nu conține oxizi de azot, iar micile cantități de amoniac sînt reținute prin răcire directă cu apă. Se lucrează cu 0,2 . . . 0,4% vol. exces de hidrogen, prezent în azot, dar fără a influența utilizarea sa tehnică sigură. Instalația constă dintr-un reactor de contact, conținînd sfere din Al_2O_3 de 4—5 mm, cu un strat superficial de paladiu fin dispersat, de circa 0,5%. Temperatura de intrare în reactor este de 190—200°C, după reactor 380—420°C, iar după schimbătorul de căldură, 150—180°C, funcție de condițiile de operare. S-a lucrat pînă la 80 zile continuu. Conținutul în oxigen, după reacție este nul.

Porjel, W. și Könnecke, W., Chem. Tech., (Berlin), **23**, nr. 9, sept. 1971, p. 537—539.

Studiul procesului de purificare a soluțiilor de sulfat de zinc de impuritățile de arsen în decursul leșierii hidrometalurgice. A fost elaborat un model matematic pentru procesul de purificare a soluțiilor de sulfat de zinc de impuritățile de arsen însoțitoare. Concentrația finală a arsenului din soluții depinde nu numai de concentrația inițială a acestuia, ci și de cantitatea de fier trivalent prezentă în soluție, precum și de concentrația agentului de neutralizare (oxid de zinc) adăugat. Modelul matematic propus poate fi utilizat pentru determinarea cantităților finale de arsen din pulpele de leșiere obținute în condiții industriale.

Petrosianț, S. A., Demido, N. M. și Pogorelii, A. D., Izv. Vissih Ucebn. Zavadenie, Țvet. Metallurghia, **14**, nr. 4, 1971, p. 20—22.

ÎNGRĂȘĂMINTE

Echilibrul fazic în sistemul azotat de uree—azotat de potasiu—apă. În legătură cu tehnologia de fabricare a îngrășămintelor complexe, s-a cercetat sistemul azotat de uree—azotat de potasiu—apă. În intervalul temperaturilor de 25—60°C, sistemul se prezintă sub forma unei diagrame simple, de tipul cunoscut al diagramelor formate din componente miscibile în faza lichidă și nemiscibile în fază solidă.

A fost dedusă o expresie matematică care descrie în mod satisfăcător echilibrul fazelor în funcție de temperatură în intervalul termic studiat.

Markalous, F., Havličkova, M., Nyvit, J. și Wurzelowa, J., Chem. Prùmysl., **21**, nr. 8, aug. 1971, p. 377—378.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTOARE

Studiul proprietăților termodinamice ale aliajelor lichide de germaniu-indiu. Studiul aliajelor topite de Ge-In prezintă un deosebit interes pentru perfecționarea metodelor de purificare a germaniului, în vederea obținerii germaniului de înaltă puritate, folosit în tehnica semiconductoarelor. Sistemul a fost cercetat la temperaturi de 1020—1230°K, în domeniul aliajelor cu un conținut de 0,08—0,864% atomice Ge.

S-au calculat valorile activităților, coeficienții de activitate, potențialele parțiale și totale izobar-izotermice, valorile entropiilor.

Batalin, G. I., Beloborodova, E. A., Stukalo, V. A. și Sudavțova, V. S., Ucr. Him. J., **37**, nr. 9, sept. 1971, p. 882—885.

CHIMIE ORGANICĂ

Complecși cristalini ai dianhidridei piromelitice cu hidrocarburi aromatice policiclice. I. Prepararea și caracterizarea unor complecși cu hidrocarburi cu 2—5 cicluri condensate. Hidrocarburile aromatice policiclice pot forma complecși moleculari cu numeroși acceptori de electroni. În lucrare au fost sintetizați complecși cristalini ai dianhidridei piromelitice (DAPM) cu hidrocarburi aromatice policiclice (cu 2—5 cicluri). S-a constatat că, în general, complecșii au stoichiometria 1 : 1 (cu excepția 1, 2, 5, 6-dibenzoantracenului, care, în afară de complexul 1 : 1, mai poate forma un complex 2 DAPM : 1 hidrocarbură) au culori caracteristice, frecvența benzilor de absorbție descrescînd în regiunea vizibilă cu descreșterea potențialului de ionizare a hidrocarburii din complex, ceea ce denotă că complecșii sînt de tip „transfer de sarcină".

Din studiul spectrelor IR ale complecșilor se conclude că interacțiunile între componentele complecșilor cauzează deplasări ale benzilor datorite unor vibrații ale legăturilor C — H. Temperatura de descompunere a complecșilor este mai ridicată decît punctul de topire a formei cristaline a hidrocarburii din complex.

Casellato, F., Casu, B. și Girelli, A., Chim. Ind. (Milano). **53**, nr. 8, august, 1971, p. 735—743.

Studiul mecanismului acțiunii antioxidante a ditiofosfaților de zinc : reacții între di-izopropilditiofosfat de zinc și hidroperoxid de cumen. Studiul reacțiilor între di-izopropilditiofosfat de zinc și hidroperoxidul de cumen au lămurit unele etape ale mecanismului acțiunii antioxidante a ditiofosfaților, arătînd pe ce cale ei sînt transformați într-un produs acționînd drept catalizator în descompunerea heterociclică a hidroperoxidului de cumen.

S-a stabilit că di-izopropilditiofosfatul de zinc reacționează în prima etapă cu hidroperoxidul de cumen formînd o sare bazică.

$$\left[\left(\begin{matrix}Me\\Me\end{matrix}\!\!>\!CHO-\right)_2 P(S)S\right]_6 ZnO$$

care apoi intră în reacție cu hidroperoxidul de cumen reducîndu-l la alcool dimetilbenzilic și oxidîndu-se la disulfură de di-izopropiltiofosforil, disulfură de di-izopropilfosforil, sulfat de zinc și oxid de zinc. În continuare, disulfura de di-izopropilditiofosforil este oxidată de hidroperoxidul de cumen la un produs neidentificat încă, care acționează ca un acid Lewis, asupra hidroperoxidului de cumen descompunîndu-l în fenol și acetonă.

Rossi, E. și Imparato, L., Chim. Ind. (Milano), **53**, nr. 9, sept 1971, p. 838—840.

Transfer de radicali în compuși organometalici. Influența inhibitoare a halogenurilor de litiu asupra transferului radicalic între fenil-litiu și brombenzen. Sînt prezentate rezultatele obținute în urma studierii influenței sărurilor de litiu LiX (X = F, Cl, Br, I) asupra vitezei transferului radicalic între fenil-litiu și ^{14}C — brombenzen în eter etilic. S-a studiat dependența constantei de viteză a transferului de concentrația LiX, dependența între $\Delta S^{\neq}$ și $\Delta H^{\neq}$ în reacția de transfer radicalic pentru LiX, LiBr, LiCl. S-a stabilit secvența influenței inhibitoare a halogenurilor: LiI > LiBr > LiCl.

Acțiunea inhibitoare a adausurilor se explică prin formarea unui complex mai puțin activ a fenil-litiului cu halogenura de litiu, complex avînd o structură ciclică.

Bațalov, A. P. și Rostokin, G. A., J. Obș. Him., **41**, nr. 8, aug. 1971, p. 1 735—1 738.

Noi esteri termorezistenți ai acidului fosforos. S-au efectuat cercetări pentru sinteza unor esteri ai acidului fosforos avînd stabilitate hidrolitică și termică ridicată. Acești fosfiți s-au obținut prin condensarea unor bisfenoli cu derivați ai fosforului trivalent.

S-au obținut șapte compuși prin trans-esterificarea esterilor aromatici și a esterilor acizi ai acidului difenilfosforos cu bisfenoli, precum și prin reacția acestora din urmă cu clorurile acide corespunzătoare acidului fosforului.

Rezistența termică a compușilor sintetizați a fost studiată prin metoda analizei termice diferențiale. Termogranulele au indicat o stabilitate ridicată a esterilor avînd radicali aromatici.

Se descriu sinteza unor esteri ai acidului fosforos.

Kadârova, V. H., Kirpicinikov, P. A., Mukmeneva, N. A, Gren, G. P. și Koliubakina, N. S., J. Obs. Him., **41**, nr. 8, aug. 1971, p. 1 688—1 691.

PETROCHIMIE

Sinteza butadienei din n-butan într-o singură treaptă. Cerințele tot mai mari de cauciuc butadienic și butadien-stirenic ridică problema fabricării raționale a butadienei. Se descriu cercetările efectuate pe o instalație de laborator privind dehidrogenarea într-o singură

treaptă a *n*-butanului în prezență de acid clorhidric și de catalizatori pe bază de metale cu valență variabilă.
Pe baza mecanismului reacției, sistemele catalitice studiate pentru dehidrogenarea oxidativă a *n*-butanului cu acid clorhidric au cuprins: catalizatori de oxidare a acidului clorhidric (săruri și oxizi de Cr, Fe, pămînturi rare: V, Zr, Th, U, Ce), catalizatori de clorurare și oxi-clorurare (săruri și oxizi de Li, K, Mg, Ca, Fe, Zn, Th, Co, Mn etc.), catalizatori de dehidroclorurare (săruri și oxizi de Na, K, Mg, Ca, Zn, Cu, Ce). Cei mai activi catalizatori s-au dovedit a fi metalele avînd mai multe valențe și catalizatorii în a căror componență se găsesc compuși de Ce. Adăugarea de promotori (Ag, Th, U) catalizatorilor de Ce îmbunătățesc indicatorii procesului. Astfel, selectivitatea raportată la butadienă ajunge la 25—40%, iar selectivitatea raportată la suma butenelor și butadienei 60—80% la o conversie totală a *n*-butanului de 60—80%. Selectivitatea dehidrogenării *n*-butenelor la butadienă în aceleași condiții este ceva mai ridicată ca cea a *n*-butanului.
Ioffe, T. I. și Kikot, V. V., Neftehimia, **11**, nr. 4, iul.—aug., 1971, p. 505—509.

Oxidarea butenelor la anhidridă maleică pe catalizatori de vanadiu-fosfor, preparați prin coprecipitare cu bioxid de siliciu coloidal. S-a studiat oxidarea *n*-butenelor la anhidridă maleică pe catalizatori de V-P, obținuți prin coprecipitare cu bioxid de siliciu coloidal. S-au preparat catalizatori cu conținut variabil de SiO_2: 1, 5, 10, 20, 40, 60, 80% greutatea. S-au studiat: dependența suprafeței specifice a catalizatorului și a razei medii a porilor catalizatorului de conținutul în SiO_2, influența conținutului în SiO_2 asupra activității catalitice a probelor de catalizator, influența temperaturii procesului asupra activității catalizatorului $V_2O_5 — P_2O_5$ cu 60% greutate SiO_2 la un timp de contact de 0,25 s, precum și influența timpului de contact asupra activității la o temperatură de 410°C.
La conținutul optim (60% greutate) de SiO_2 în catalizator randamentul în anhidridă maleică a fost de 75% mol.
Akimov, L. S., Serebriakov, B. R. și Kolcin, I. K., Neftehimia, **11**, iul.—aug. 1971, p. 545—547.

SUBSTANȚE FITOFARMACEUTICE

Din domeniul insectofungicidelor organice. Despre reacția clorurilor de benzil substituite cu dialchil- și trialchilfosfiți. În rîndul benzilfosfonaților sînt o serie de compuși avînd activitate insecticidă și fungicidă. A prezentat interes studierea reacției acizilor dialchilfosforici și tiofosforici cu cloruri de benzil avînd diferiți substituienți în nucleul benzenic (C_2H_5, izo-C_3H_7, 2-CH_3O, 2-C_2H_5O, 4-C_2H_5S etc.). Ca agenți nucleofili s-au folosit sărurile acizilor dimetil-, dietil-, diizopropilfosforic și dietiltiofosforic. Reacția decurge în mediu de toluen absolut (70—90°C, timp de 3—10 ore). Au fost sintetizați 0,0-dialchilbenzilfosfonați și tiofosfonați (randamente cuprinse între 38,5 și 69,5%) nedescriși pînă acum în literatură.
Prokofieva, A. F., Melnikov, N. N., Vladimirova, I. L. și Einisman, L. I., J. Obs. Him., **41**, nr. 8, aug. 1971, p. 1 702—1 706.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea volumară și masică a fluorurilor. Autorii au îmbunătățit metodele cunoscute de dozare volumară și masică a fluorului, stabilind influența hotărîtoare pe care o exercită asupra determinărilor puritatea reactivilor folosiți. Se dau metodele de lucru îmbunătățite pentru determinarea volumară și masică a fluorului, folosind reactivi de înaltă puritate. Metodologia de lucru propusă este simplă, rapidă și precisă.
Thornburn-Burns, D., Hayes, W. P. și Chan., H. K., Chem. Průmysl, **21/(46)**, nr. 9, sept. 1971, p. 21—22.

Cromatografia pe strat subțire pe sticlă poroasă a compușilor organici cu sulf. Se folosește ca adsorbent pulbere de sticlă poroasă (4—50 μ) pentru încercări de separare a unor compuși organici cu sulf, prezenți în uleiuri minerale. Ca liant se utilizează ghips 5%. Plăcile uscate sînt activate la 200°C și păstrate 24 ore pe P_2O_5. Mercaptanii, în soluție 1% (ca sulf) în hexan se utilizează în cantitate de 0,2 ml. Pentru developare se folosește soluție 0,1% periodat de sodiu în acid acetic, urmat după 5 minute cu 0,5% soluție benzidină în acid acetic-butanol 1 : 4. Se dau valorile coeficienților R_f pentru serii omoloage de alchil- și arilmercaptani, tiofenoli, tionaftoli, disulfuri. Prin condiții de lucru speciale (temperaturi de activare etc.), valorile R_f pot fi modificate în sensul dorit.
Wolf, F., Kotte, G. și Hannemann, J., Chem. Tech. (Berlin), **23**, nr. 9, sept. 1971, p. 550—552.

Spectrometrie prin absorbție atomică la analiza apelor reziduale și examenul decantorului primar. Spectroscopia prin absorbție atomică s-a dovedit foarte adecuată pentru determinarea urmelor de elemente din ape reziduale, ținînd seamă de avantajele pe care le prezintă: limite reduse de detectarea majorității metalelor, posibilitatea de folosire directă a probelor de apă, fără prealabilă concentrare, lipsa de perturbări cauzate de alți componenți din apă etc.
După ce sînt prezentate principiile metodei și ale evaluării rezultatelor, sînt arătate date obținute pe cale experimentală cu săruri etalon multimetalice, cu abaterile respective, și se discută sub aspecte tehnico-economice exemple de aplicare ale spectrofotometriei prin absorbție atomică la analiza unor ape reziduale.
Goebden, G., Chem.-Ing.-Tech., **43**, nr. 15, aug. 1971, p. 862—866.

APE REZIDUALE. POLUARE

Ioni în aerul atmosferic. Se prezintă date privitor la originea, răspîndirea, mobilitatea, concentrația, durata de viață a diferiților ioni existenți în atmosferă. Se arată variațiile de potențial și de conductibilitate electrică care iau naștere în aerul atmosferic datorită prezenței diferiților ioni, precum și legătura existentă între gradul de poluare a aerului și conductibilitatea electrică a acestuia. Se expun o serie de date statistice asupra variațiilor zilnice și sezoniere a concentrațiilor ionilor din aer și, în funcție de acestea, ale unor caracteristici fizice ale aerului.
Laskowski, W., Chemik, **24**, nr. 7, 1971, p. 258—264.

ECONOMIE

Determinarea eficienței economice a lucrărilor de dezvoltare științifică. Se propune o nouă metodă de calcul pentru stabilirea eficienței economice a măsurilor luate pentru perfecționarea unor tehnologii și pentru introducerea de tehnici noi în întreprinderi industriale. Metoda propusă, caracterizată prin simplitate, permite o apreciere destul de precisă a eficienței economice rezultate în urma măsurilor aplicate.
* * * Tvetn. Metalli, **44**, nr. 8, aug. 1971, p. 21—22.

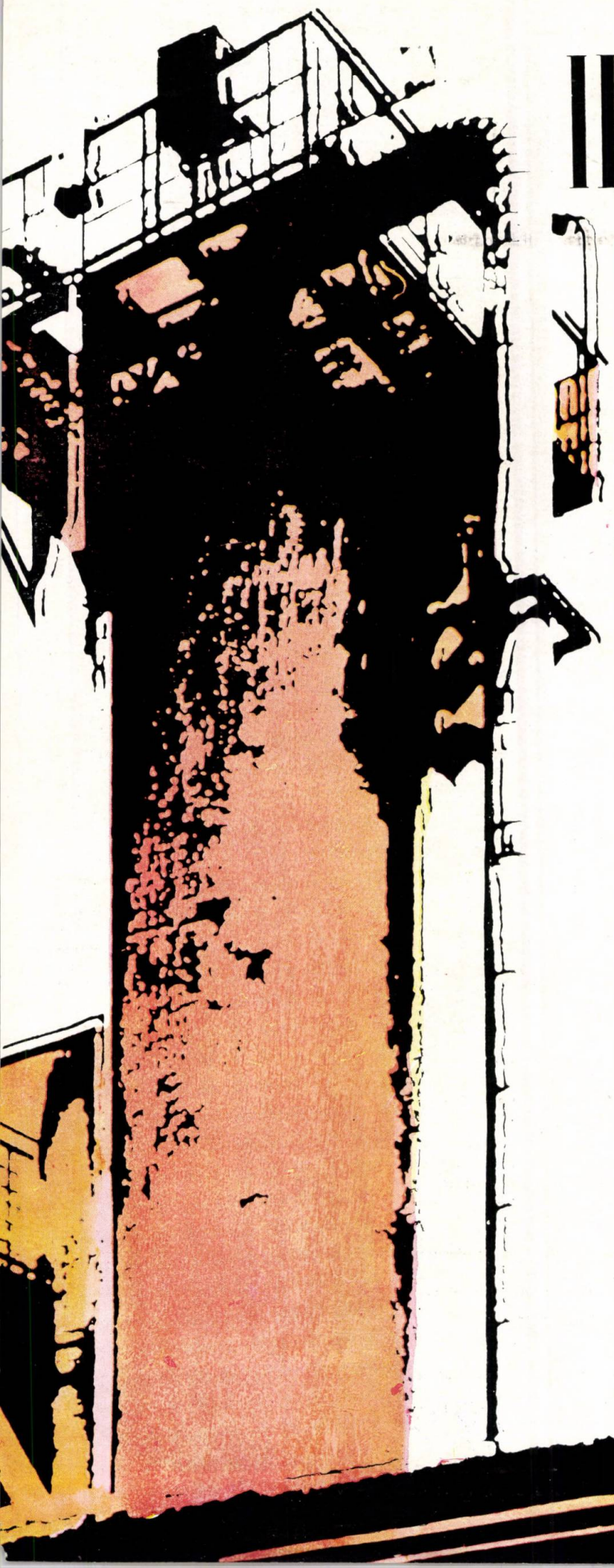
DIVERSE

Probleme electrice în industria chimică. În alegerea unei rețele de distribuție a puterii electrice pentru o instalație chimică sau un grup de instalații trebuie să se aibă în vedere, în primul rînd, realizarea unei suficiente securități, la un punct adecuat, atît pentru fabricație, cît și pentru diferitele operații. În articol, discuțiile sînt bazate pe experiențe dobîndite în industria anorganică de bază, în special în domeniul îngrășămintelor și al amoniacului.
Frankton, H. M., Brit. Chem. Eng., **16**, nr. 9, sept. 1971, p. 785—792.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — București din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: București, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16 cont 640—301—14, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar pe anul 1972 conform aprobării D.P.D.P. nr. 10/9416/1971

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Intex 4 3404



IPROCHIM

La dispoziția dvs. o bogată și multilaterală experiență în

LUCRĂRI DE INGINERIE CHIMICĂ

realizate de

IPROCHIM

Institut de Proiectări pentru Industria Chimică, Organică și Petrochimică

BUCUREȘTI — ROMÂNIA

- Lucrări complete pentru realizarea unei investiții, la elaborarea — în calitate de proiectant general — a întregii documentații tehnice
- Lucrări de consulting constînd din:
  - studierea condițiilor economice și financiare din țara beneficiarului în legătură cu fundamentarea unor investiții;
  - analizarea posibilităților de exploatare a unor rezerve naturale și energetice, ca și a unor materii prime;
  - schițarea profilului instalației chimice cu precizarea capacităților și a parametrilor economici optimi;
  - elaborarea calculelor economico-comerciale;
  - întocmirea caietelor de sarcini tehnice;
  - analize comparative de oferte etc.
- Lucrări de proiectare pe bază de Know-how sau licențe ale clientului
- Lucrări de sistematizare sau modernizare în vederea realizării unei eficiențe economice sporite la instalații chimice existente
- Studii pentru fundamentarea unor investiții noi, studii de fezabilitate etc.
- Lucrări de asistență tehnică — montaj și punere în funcțiune. Pentru orice informații specifice adresați-vă la:

PETROM

Bd. Nicolae Bălcescu 22

Telefon: 15 69 64; Telex: 374

București — România

UN COLABORATOR PREȚIOS ÎN PROGRESUL INDUSTRIEI CHIMICE

IPROSIN

Institut de Proiectări pentru Industria Chimică Organică de Sinteză, Medicamente și Fibre Sintetice

BUCUREȘTI — ROMÂNIA

care elaborează: ENGINEERING COMPLET necesar realizării instalațiilor chimice pentru:

● Medicamente de uz uman și veterinar, produse de sinteză, vitamine, medicamente antituberculoase, antipiretice, sulfamide, antibiotice, instalații de condiționare a medicamentelor, soluții injectabile, dragefiere, comprimate etc., instalații universale, extracte plante și opoterapice, sinteze fine, opiacee, biostimulatori ● Produse organice de sinteză: acid benzoic, benzoat de sodiu, acid salicilic și coloranți și intermediari, coloranți de sulf, coloranți azoici, coloranți antrachinonici, coloranți de dispersie și complecși, Fenilbetanaftilamina, betanaftol, acid H, acid Gama, alfanaftilamidă, acid Betaoxinaftoic, anilină, etc, solvenți organici ● Fibre chimice: poliamidice, (nylon 6), rețele cord, fibre polinitrilacrilice, fire și fibre poliesterice, fire și fibre artificiale celulozice ● Alte produse: negru de fum semiactiv, activ de înaltă abraziune, acetilenă din carbid, clei de oase și gelatină, lacuri și vopsele, uleiuri, rășini sintetice, produse prelucrate din mase plastice, anvelope, plastifianți, detergenți biodegradabili

Expertator: PETROM, Bd. Nicolae Bălcescu 22 ✧ Tel.: 15.69.64 ✧ Telex: 374 ✧ București — România

Institutul posedă o largă experienţă în domeniile menţionate; pe baza studiilor întreprinse şi a proceselor elaborate au fost realizate numeroase fabricaţii industriale.

Exportator: Întreprinderea de stat pentru comerţ exterior PETROM B-dul Ana Ipătescu, 51, Sector 1, Bucureşti Telefon: 1[illegible].69

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE

INSTITUTUL PENTRU CHIMIZAREA GAZULUI NATURAL

CHIMIGAZ

Mediaş — Jud. Sibiu — Str. Carpaţi nr. 8, telefon 1601, 1602, 1535

OFERĂ SERVICII, LICENŢE KNOW—HOW, ÎN URMĂTOARELE DOMENII:

- chimizarea primară a gazului natural (gaz de sinteză, negru de fum, sinteza metanolului, oxidarea metanolului, obţinerea gazului protector pentru industria metalurgică etc.);
- derivaţi cloruraţi, fluoruraţi şi floroclorurati ai hidrocarburilor inferioare;
- oxidarea şi amonoliza hidrocarburilor inferioare, prelucrarea chimică a produşilor rezultaţi;
- amine alifatice inferioare, ciclice saturate, aminoalcooli şi produşi de prelucrare chimică a acestora;
- acid cianhidric, nitrili inferiori saturaţi şi nesaturaţi, cianuri şi sinteze pe bază de ion cian;
- sinteze de baze piridinice, (alfa, beta, gama picoline, piridină metil, etil piridină, vinil piridină, lutidine, etc.);
- monomeri acrilici şi metacrilici, polimeri şi copolimeri acrilici şi metacrilici, monomeri polifuncţionali pentru procese de reticulare;
- derivaţi cu sulf ai hidrocarburilor inferioare;
- studii de procese catalitice şi catalizatori legate de procesele elaborate;
- studii de inginerie chimică legate de procesele elaborate şi la cerere;
- studii în instalaţii pilot bine dotate;
- studii analitice, de structuri şi de proprietăţi prin metode de spectroscopie, spectrometrie de masă, microscopie electronică, analize elementare, cromatografie, analize termice combinate cu cromatografie, suprafeţe specifice, porozitate, conductibilitate şi susceptibilitate electrică, determinări de proprietăţi fizico-mecanice şi termodinamice etc. legate de procesele studiate şi la cerere.

Dibutox

Caracteristici

Condiționat cu trietanol amină și metanol	
Aspect	lichid translucid brun
Densitate la 25°C	1,03— 1,05
Vîscozitate la 25°C	10,8 —11 c.p.
Conținut în substanță activă	23,5 —26,5%
*p*H	7 — 7,5
Stabilitatea emulsiei de 3% vol, timp de 4 ore	bună

Ambalaj

Butoaie de polietilenă 60 l.

Întrebuințări

La combaterea păduchelui de San Jose și a altor coccide în pomicultură, prin tratamentul de iarnă.

AZOEXPORT

EXPORT — IMPORT ◇ BD. REPUBLICII, 10 ◇ BUCUREȘTI — ROMÂNIA ◇ TELEFON: 13.43.60 ◇ Telex:

ANTICOROZIVUL

ROMANIA BUCURESTI

ADEZIVI

MARCA
PRENADEZ 300
ŞI
PRENADEZ 400

pentru lipirea diferitelor materiale plastice, a cauciucului pe materiale poroase şi pe metal

PRODUSUL ESTE UN ADEZIV MONOCOMPONENT CU RETICULARE LA TEMPERATURA AMBIANTĂ

CHITURI

pe bază de răşini epoxidice, utilizabile în cele mai variate medii chimice agresive

PROTECŢII

pe bază de elastomeri, utilizabile la protejarea suprafeţelor metalice

Exportator: **COLOR** Bd. Ion Şulea 309 • Telefon: 43 32 11
BUCUREŞTI—ROMÂNIA

CHIMIMPORT

Str. Ștefan Karadscha 2 ✧ SOFIA — BULGARIA

Cablu : CHIMIMPORT SOFIA ✧ Telegrame : 22521, 22522

PUBLICOM

AZOEXPORT Exportă toată gama îngrăşămintelor cu azot utilizate în prezent în agricultură.

AZOEXPORT Exportă tipuri variate şi moderne de îngrăşăminte şi amendamente pentru soluri acide şi alcaline (superfosfat, nitrocalcar, complexe etc.)

AZOEXPORT Exportă solvenţi de înaltă puritate, materiale de presare.

AZOEXPORT Exportă auxiliari pentru industria chimică de sinteză şi pentru industria de explozivi industriali.

AZOEXPORT Vă oferă la cerere detalii şi documentaţii tehnice.

AZOEXPORT

Studiați cromatograful Perkin-Elmer, model F 30, din toate unghiurile pentru că merită

Perkin — Elmer Ges. m. b.H., Rotenhofgasse 17,
A-1100 Wien, Tel: (0222) 64 36 45, Telex: 1 — 2078

PUBLICOM

grupul industrial de petrochimie

Borzesti
Romania

oferă

o gamă

largă

de produse

chimice

Fenol

Alchilamine

- mono, di şi trimetilamine
- mono, di şi trietilamine
- izopropilamine

Solventi organici

- tricloretilenă
- clorură de metilen
- acetonă

Produse clorosodice

- sodă caustică solidă
- clorură de calciu calcinată
- clorură de var
- clorură de aluminiu

Exportator: **Chimimport**

Bd. Republicii, 10 ✧ Telefon: 16 06 36 ✧ Telex: 184, 185
Bucureşti — România

Sisteme de filtrare CIBA—GEIGY pentru filtre—presă cu rame

Hansen GmbH KG

Elementele pentru filtre-presă cu rame HANSEN sînt folosite cu succes de peste 15 ani în numeroase uzine din Europa și de peste ocean.
Firma noastră a întreținut o strînsă colaborare în tot acest timp cu întreprinderile beneficiare, a soluționat problemele specifice și a elaborat soluțiile cele mai eficace.
Sistemul de filtrare CIBA-GEIGY se remarcă printr-o serie de avantaje și caracteristici constructive originale;
— Canalul transversal pentru vehicularea suspensiei nu este închis, ci de forma unui tunel deschis în dreptul spațiului interior al cadrului filtrului-presă. Lipsind obișnuitele tuburi de legătură, se exclude posibilitatea unei blocări chiar la o umplere completă a filtrului pînă la canalul de suspensie ;
— Etanșeitatea pînzei de filtrare la canalul de suspensie a plăcilor filtrului-presă este asigurată printr-un sistem de prindere stabil și anticorosiv realizat din material plastic. Prin acest procedeu se exclude și posibilitatea unei deformări a pînzei de filtrare;
— Plăcile și ramele filtrelor-presă se introduc printr-un sistem special de susținere, pe lonjeroanele presei, ele adaptîndu-se în acest fel oricărui tip de filtre și asigurînd totodată o întreținere ușoară ;
— Prin aplicarea sistemului de filtre CIBA — GEIGY se exclud diferențele de presiune, respectiv eventualele ruperi ale plăcilor filtrante. Datorită acestui fapt grosimea plăcilor poate fi redusă la minimum, capacitatea de filtrare crescînd, iar prețul de cost, reducîndu-se ;
— Golirea filtrelor-presă se efectuează mai rapid și mai ușor, deoarece nu mai este necesară o curățire a tuburilor de legătură mărindu-se durata de funcționare a elementelor filtrante ;
— Elementele de filtrare ale sistemului CIBA — GEIGY se confecționează după proiectele HANSEN, din cauciuc moale armat cu o structură de oțel sau din polietilenă și propilenă cu greutate moleculară ridicată care și-au dovedit eficacitatea pe o durată lungă de funcționare. Se livrează în mărimi pînă la 1450 × 1450 mm, fiind adaptabile la toate filtrele-prese noi sau de fabricație mai veche.
Pentru cazuri speciale se elaborează soluții constructive adecvate.

Programul de livrare cuprinde:

Mărimi: — 88 × 800 mm — 1200 × 1200 mm
— 1000 × 1000 — 1450 × 1450 mm

Grosimi: — 25—85 mm

Execuții:
— plăci de presă-filtru
— rame de presă-filtru
— plăci de presă-filtru cu cameră
— plăci de camere cu membrane
— construcții speciale

Materiale: materiale plastice (polietilenă, polipropilenă, duroplast) ; cauciuc (cauciuc moale sau ebonită cu structură de oțel) ; metale (fontă, silumin, metale prețioase) ; lemn (pitchpine, bongossi) ș.a. ;

Accesorii:
— mînere pentru lonjeroanele rotunde ;
— mînere pentru lonjeroanele profilate ;
— robinete de scurgere cu flanș și con ;
— robinete cu trei căi pentru filtrare deschisă sau închisă ;
— came de prindere a pînzei de filtrare ;
— dispozitive de susținere a pînzei de filtrare ;
— răzuitor ;
— accesorii pentru construcțiile speciale.

★

Sistemul CIBA — GEIGY, a fost elaborat în colaborare cu HANSEN.
Firma HANSEN dispune singură de licența de fabricare și desfacere pe piață a acestor produse brevetate pe plan național și internațional.

Informații suplimentare în legătură cu elementele de filtrare HANSEN le puteți obține prin adresa:

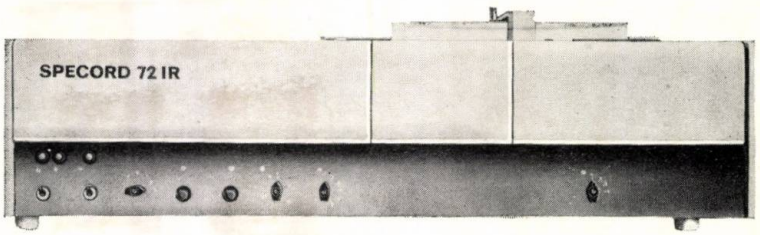
HANSEN GmbH KG, Salzgitter-Lichtenberg R.F.G.
a D-3000 Hannover 27, c.p. 270120, rel. (0511) 864091, telex 0922841

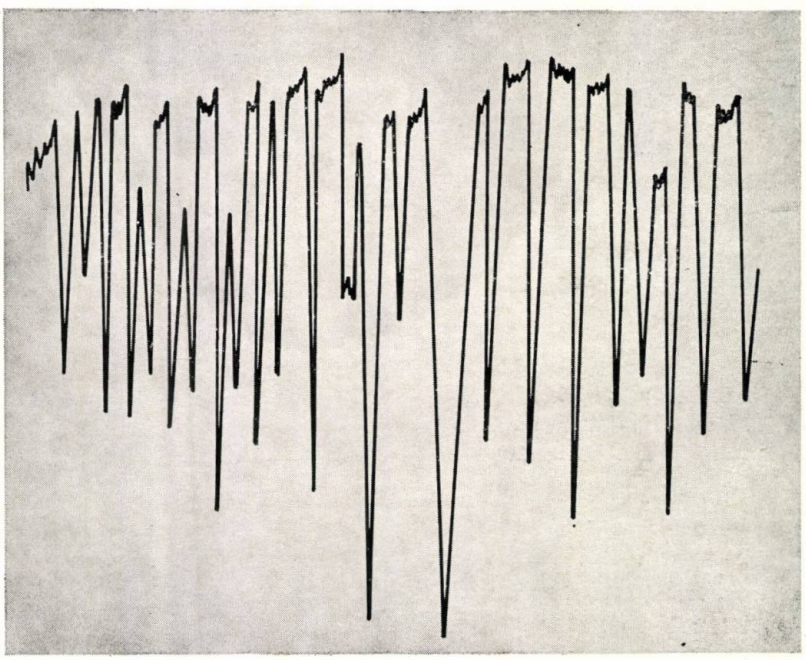
PUBLICOM

Spectrofotometru

Spectrofotometru

SPECORD 71 IR
SPECORD 72 IR





Aparate moderne cu dublu fascicol și înregistrare complet automatizată pentru măsurători de extincție respectiv transmisie în spectrul IR

SPECORD 71 IR 4600 la 650 cm^{-1}
SPECORD 72 IR 1100 la 400 cm^{-1}
Rezultate rapide și perfecte

Înaltă precizie fotometrică-capacitate mare de rezoluție—patru viteze de înregistrare — patru scări de frecvență (pulsație).

VEB Carl Zeiss JENA

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ

PUBLICOM

— Uzinele chimice "Carbosin" Copşa Mică

Negru de fum "Metanex D" (FT) STAS 101—71
Negru de fum "Furnal R 300" STAS 101—71
Negru de fum "Carbodis 80" STAS 101—71
Negru de fum "Carbonet I" STAS 101—71
Negru de fum "Metanex R" STAS 101—71
Metacrilat de metil N N.I.I. 2087—67
Negru de fum "Carbodis 50". STAS 101—71
Antirugin N.I.I. 684—67
Acid oxalic tehnic 99% STAS 4992—68
Acid formic tehnic STAS 4993—66
Ţevi de polimetacrilat de metil N.I.I. 4107—68
Plăci de polimetacrilat de metil STAS 7507—66
Sulfat de sodiu tehnic anhidru STAS 2126—69 intrat în vigoare în 1971

AVENI

TELEF. 20 — TELEX 035—247 JUDEŢUL MUREŞ

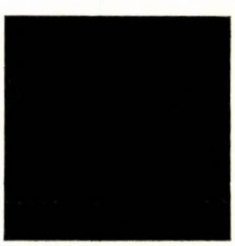
Uzina de produse sodice

Uzina chimică Turda

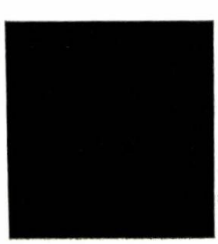
Str. Armata Roşie 12. C. Jud. Cluj Telef. 2910.
Telex 031265

Sodă caustică solidă NaOH 98% STAS 98—65
Clor lichid min. Cl_2 99,7% STAS 991—67
Acid clorhidric tehnic şi reactiv — N.I.D. 4200—68 tehnic STAS — 939-66
Clorură de var (Clor activ 26,32,35%) STAS 932—68
Hipoclorit de sodiu soluţie Cl activ min. 12,5% STAS 918—66
Policlorură de vinil PVC tip P, tip S, tip PE STAS
tip P — NID 3865/67, tip S — STAS 6641—68, tip PE — N.I.I. — 4137/1968
Clorură ferică soluţie N. I. 93/52
Detoxan conţinut izomer pp' min. 67% STAS 6629—62
Hexaclorciclohexan izomer γ 30% STAS 6713—68
Cloroform STAS 3306—52
Tratraclorură de carbon tehnică şi purificată N.I.I. 33—70
Toluen clorurat tip B STAS 5155/63
Monoclorbenzen
Paradiclorbenzen STAS 4946—55
Ortoclorbenzen
Hexaclorbenzen (Conform caietului de sarcini)
Hidroxid de calciu (var Viena) N.I.I. 3353/65

Ocna Mureş



Sodă calcinată grea greut. volumetrică 1 kg/1
Sodă calcinată 98—99,5% Na_2CO_3 STAS 99—67 şi 5250—66
Sodă caustică 96—98% NaOH STAS 98—65
Bicarbonat de sodiu alimentar şi farmaceutic STAS 1050—69 N I 2228—66.
Silicat de sodiu solid 1/2 şi 1/3 STAS 2902/67
Silicat de sodiu lichid (den. 20°) 1,36, 1,38, 1,39, 1,43, 1.47, 1,50, 1,56, 1,67, 1,71.
Clorură de calciu tehnică hidratată 65—67% N I 1129—64.
Clorură de calciu cristalizată STAS 2073—64
Ionosil N I 1674—66
Sodil
Carbonat de magneziu tehnic
Carbonat bazic de magneziu farmaceutic STAS 4996/70 N I 2464—66
Oxid de magneziu tehnic şi farmaceutic STAS 4996—70 N I 2465—66
Carbonat de sodiu pentru uz fotografic STAS 99—67 şi STAS 5250—66



PRODUSELE NOASTRE SE COMERCIALIZEAZĂ ÎN STRĂINĂTATE PRIN:
CHIMIMPORT — BUCHAREST—ROMANIA
Bd. Republicii nr. 10 or. P.O. Box 525 ● Cable: CHIMIMPORT BUCHAREST
Telex: 184; 185 Telefon: 16.06.36

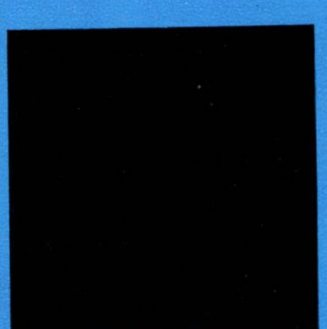
GRUPUL INDUSTRIAL DE CHIMIE

TÎRN

TÎRNĂVENI — Str. 7 NOIEMBRIE 144

produce și livrează :

Combinatul chimic Tîrnăveni



Carbură de calciu tehnic (carbid)-echiv. 260 l C_2H_2/kg. STAS 102—63
Bicromat de sodiu cristalizat ($2H_2O$) și annidrizat — echiv. 55% CrO_3 STAS 3610—066
Sulfat de aluminiu tehnic tip A și B conținut min. 14,3 15,3 17, STAS 342—67
Policlorură de vinil tip E 64 și 61 STAS 7397—66
Oxid de zinc STAS 424—70
Alaun de amoniu tehnic STAS 2959—65
Sulfoaluminat de calciu gr. alb min 92% N.I.I. 3869—67
Plăci de faianță albe și colorate (plăci de fațadă) STAS 233—63
Inele Raschig STAS 4189—69
Cărămizi antiacide
Articole de gresie — chiuvete pentru laborator 6474—61
Gresie ceramică antiacidă — Tuburi și piese de legătură STAS 4234/1/—3/1970
Carbonat de bariu tehnic
Clorură de bariu tehnic
Sulfat de bariu tehnic și farmaceutic
Litopan 30% și 67%
Sulfură de sodiu soluție (conc. 62%)

UGILOR

O marcă cu renume mondial

Pentru a primi gratuit o documentaţie, bifaţi produsul sau produsele din gama care vă interesează :

- ACRILONITRIL
- ACID CIANHIDRIC
- ACETONĂ CIANHIDRICĂ
- METACRILAT DE METIL
- METACRILAT DE ETIL
- METACRILAT DE BUTIL
- METACRILAT DE IZOBUTIL
- METACRILAT DE HEXIL
- METACRILAT DE HEPTIL
- METACRILAT DE ETIL-2-HEXIL
- METACRILAT DE LAURIL
- METACRILAT DE STEARIL
- METACRILAT DE DIMETIL-AMINOETIL
- MONOMETACRILAT DE ETILENGLICOL
- MONOMETACRILAT DE PROPILENGLICOL
- DIMETACRILAT DE ETILENGLICOL
- ACID METACRILIC
- ACRILAT DE METIL
- ACRILAT DE ETIL
- ACRILAT DE BUTIL
- ACRILAT DE IZOBUTIL
- ACRILAT DE HEXIL
- ACRILAT DE HEPTIL
- ACRILAT DE ETIL-2-HEXIL
- ACRILAT DIIZOOCTIL
- ACID ACRILIC
- ACRILAMIDĂ
- ACETONITRIL

BON DE DECUPAT

Nume .... Instituţie .....

Adresă .....

Trimiteţi acest bon completat la Direction Commerciale UGILOR, 5, rue du Général Foy, Paris 8, — FRANCE — Tel. 292.31.00

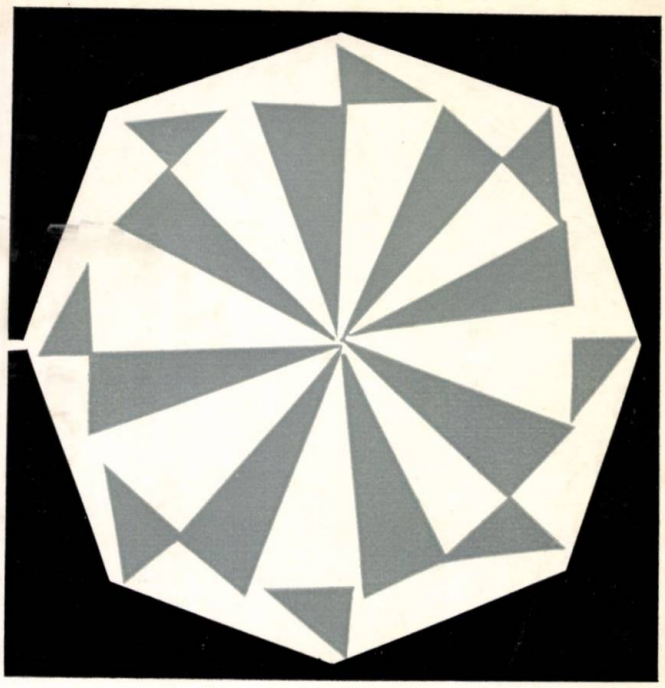
Bazîndu-se pe calitate, varietate mare a produselor,
UGILOR exportă cu regularitate în peste 30 de ţări
UGILOR este prezent în cinci continente
UGILOR produce în prezent 200 000 t/an monomeri acrilic
UGILOR, o societate franceză care trece frontierele

LISTA REPREZENTANŢELOR ÎN STRĂINĂTATE 1970

CARST & WALKER PTY LTD. — Africa de Sud — 37 Von Brandis Street Johannesbur
BRENNTAG GmbH — Republica Federală a Germaniei — Reichspräsidentenstrass 21/25 433 Mulheim/Ruhr
JUAN P. DENIS — Argentina — Avenida Roque Saenz Pena. 846 Off. 402/40 BUENOS AIRES
BROWN & DUREAU Ltd. — Australia — Kavanagh & Ireland Streets South MEL BOURNE, 3205 Vic. 38—44 Mountain Street SYDNEY 2000 N.S.W.
DONAU CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT — Austria — Am Neumarkt 10 - Postfac 30. 1037 WIEN
ETS V. MARCOUX — Belgia — 4/10, rue du Dobbelenberg 1130 BRUXELLES
SCANBRAS INDUSTRIAL e COMERCIAL S.A. — Brazilia — Rue Marquês de Itú 70—10 Sao—Paulo
KEXITURA A/S — Danemarca — Römersgade 3 COPENHAGUE K
UGIMICA S. A.— Spania — Torre de Madrid Princesa, 1 — Planta 10 nr. 11 MADRID
KINGSLEY & KEITH (CHEMICALS) Ltd. — Anglia — Suffolk House George Stree CROYDON, CR 9 3 QL
MANFRED GOTTESMANN — Israel — 22, Lilienblum Street TEL - AVIV
UGITALIA SPA — Italia — Via Privata Vasto 1 — 20121 MILAN
CIA MEXICANA FRANCOLOR SA. — Mexic — Calz. de los Callos, 1 Al 5 MEXICO 17 DF
BROWN & DUREAU Ltd. — Noua Zeelandă — 14 Heather Street Parnell AUC KLAND 1
NEFRAM-CHEMIE N. V. — Olanda — NIJENBURG 75 Buitenveldert AMSTERDAI
A. F. GOUVELA Lda — Portugalia — Avenida Infante Santo 52—10 LISBONN
AKTIEBOLAGET TREBEC — Suedia — Floragatan 2 S 102 45 STOCKHOLM 5
SUGRO S. A. — Elveţia — Sevogelstrasse 21 BALE
PABALK TICARET LIMITED SIRKETI — Turcia — Meşrutiyet Caddesi No. 99/ Tarhan Han ISTAMBUL
UGINE KUHLMAN of AMERICA Inc. — S.U.A. — 745 Fifth Avenue NEW YOR 10022. N.Y.
MARCEL LEVECQ — Iugoslavia — 18, rue Volney — Paris 2e FRANCE

PUBLICOM

solvenți
de înaltă puritate



ACETAT DE VINIL MONOMER

lichid volatil, incolor, polimerizare în maxim 10 minute după prima încălzire și un volum distilat de minimum 98%

ACETAT DE POLIVINIL TIP DP – 4

materii solide 55 ± 2%, cea mai mare parte cu dimensiunea de 1—3 microni, monomer maximum 0,5%

DINITROTOLUEN

greutate moleculară 182, aspect de solzi sau masă de solzi aglomerată, punct de solidificare minimum 65°C

DINITROCLORBENZEN

greutate moleculară 202,5, cristale gălbui-maron, concentrație minimă 98,5%

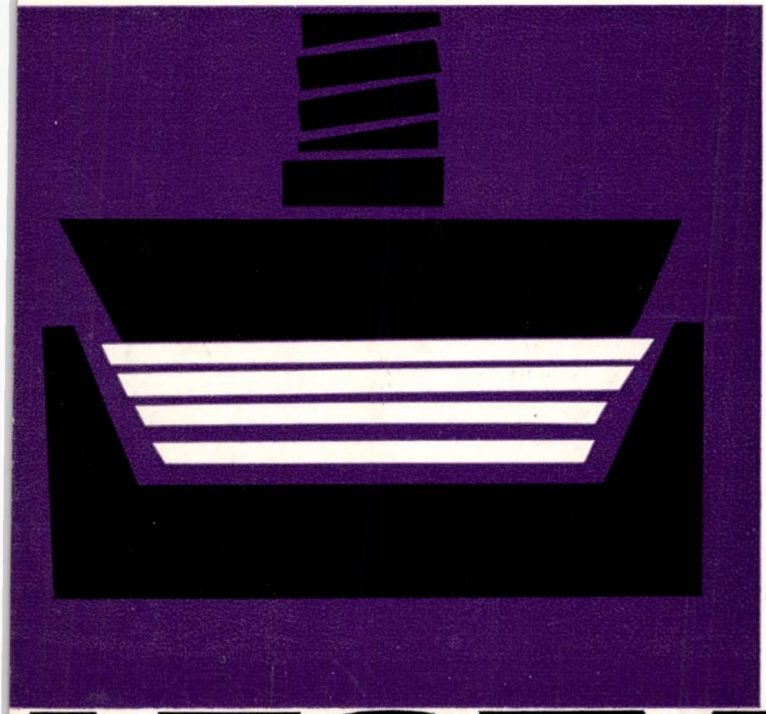
METANOL

aspect limpede, puritate minimă de 99,8%

BUTANOL

lichid limpede incolor, puritate de 99,5%

și materiale de presare



BACHELITA

tipurile N — pentru uz general, E — elecrtotehnică de diferite sorturi, T — textilă; produs cu înalte calități electrice și mecanice; la cerere se pot realiza orice fel de tipuri necesare beneficiarului

AMINOPLAST

pulbere fin măcinată, naturală sau colorată, produs cu caracteristici fizico-chimici superioare

CELULOID

în sortimentele transparent (incolor marmurat, sidefat și cu dungi colorate) și opac (alb și placat, de diferite culori).

AZOEXPORT

Bd. Republicii 10 ✧ Telefon: 13 43 60; ✧ Telex: 489 ✧ București — România

INORGANIC SUBSTANCES

- Calcium carbide
- Soda ASH
- Caustic soda
- Sodium bicarbonate
- Sodium silicate

CHIMIMPORT

- Calcium chloride
- Lime chloride
- Silicagel
- Sodium dichromate
- Aluminium chloride
- Aluminium sulphate
- Magnesium oxyde
- Magnesium carbonate

EXPORT

ORGANIC SOLVENTS AND INTERMEDIATES

- Isobutanol
- Octanol (2-ETHYL-HEXANOL)
- Acetone
- Acrylonitrile
- Acetonitrile
- Trichloroethylene
- Methylene chloride
- Propylene
- Phenol
- Alkylamines

CARBON BLACKS

Types: ISAF, ISAF-HS, HAF, HAF-HS, FEF, SRF-I, SRF-II, PMC

AGRICULTURAL CHEMICALS

- Insecticides based on dichlorodiphenyl-trichloro-ethane
- Insecticides based on hexachloro-cyclohexane
- Criptodin (fungicide on basis of Ehtyl-mercurie-chloride)
  2,4 D (weed killer)
- Choline chloride 70% solution (animal feed supplement)

METAL NAPHTENATES

- Lead naphthenate
- Manganese Naphthenate

ORGANIC ACIDS

- Formic acid
- Oxalic acid
- Naphthenic acids

We would be pleased to get your enquiries for other chemical products too.

CHIMIMPORT — BUCHAREST — ROMANIA

Bd. Republicii 10 or P. O. Box 525
Cable : CHIMIMPORT BUCHAREST
Telex: 184 and 185—Tel. 16.06.36

CHIMIMPORT BUCURESTI

1972 APR 1

E 1446

REFERATIVA

REVISTA DE CHIMIE

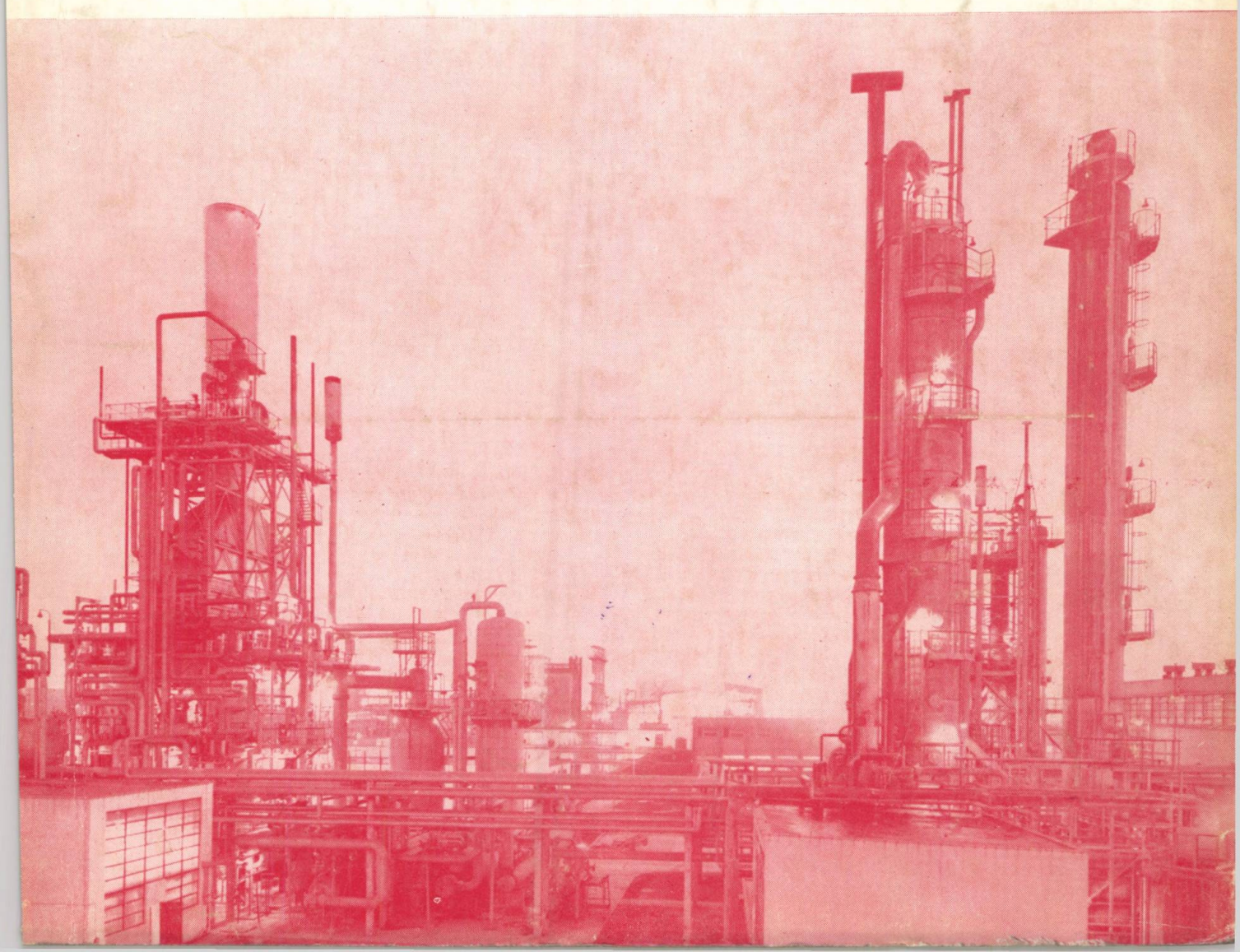
2

1972

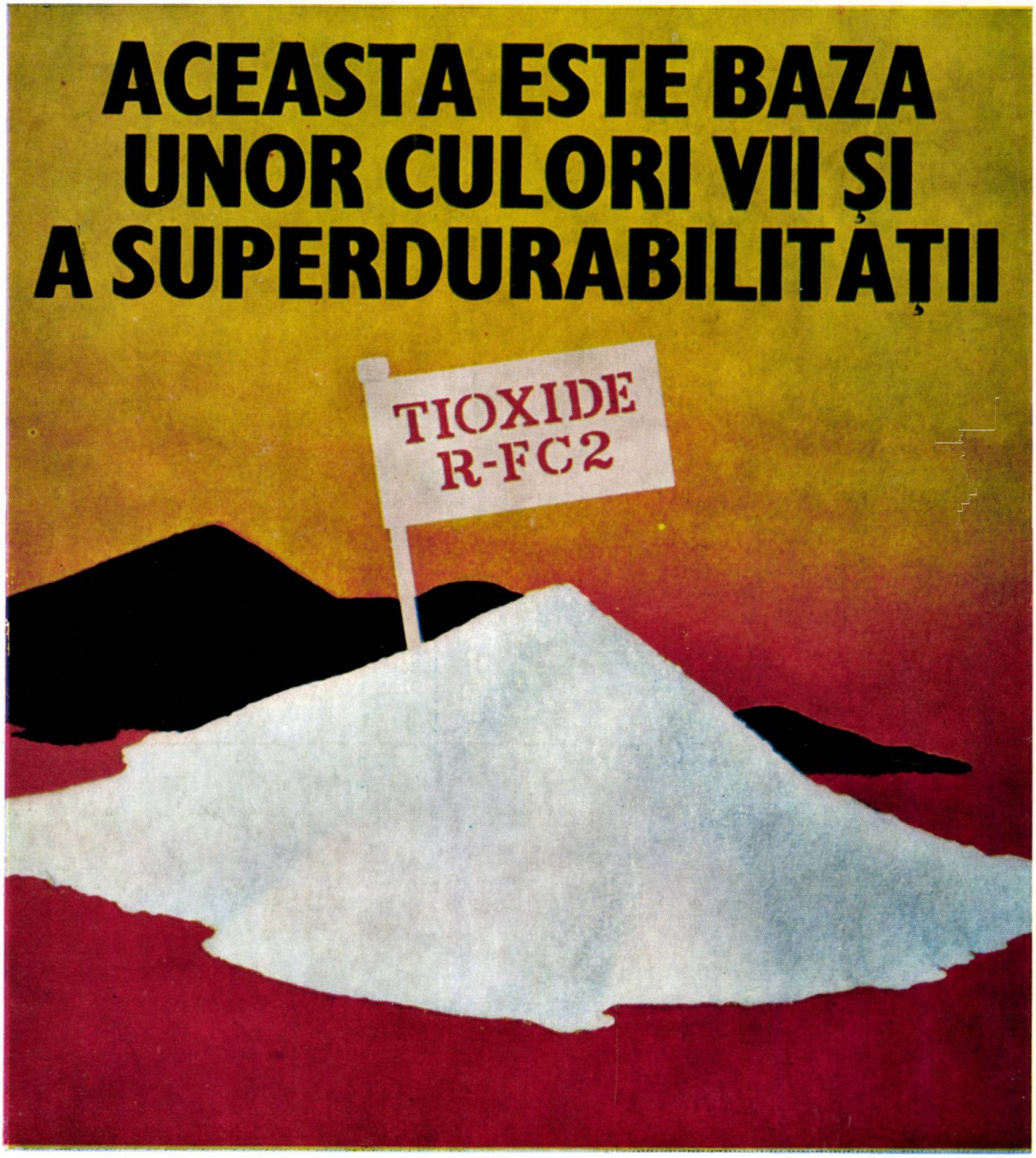
FEBRUARIE

VOL. 23 ◇ P. 69—132

BUCUREȘTI ✦ ROMÂNIA



ACEASTA ESTE BAZA UNOR CULORI VII ȘI A SUPERDURABILITĂȚII



TIOXIDE R-CR2, un pigment cu multiple întrebuințări și un etalon BTP în privința durabilității mari, este adecvat pentru aproape toate vopselele, cernelurile de tipar, materialele plastice, cauciuc, stratificate din hîrtii legate cu rășini și fibre de poliolefine. Umectarea inițială atît de către medii apoase, cît și neapoase, este extrem de rapidă, realizîndu-se foarte repede o dispersare completă. R-CR2 este materialul ideal pentru prelucrarea pe orice tip de valțuri. Datorită unei tratări a suprafeței el dă, de obicei, viscozități mai reduse ale produsului de bază, vălțuit, decît alți pigmenți care nu au fost supuși unui tratament similar, ceea ce permite o încărcare mărită cu pigment, în vederea creșterii productivității. TIOXIDE R-CR2 poate fi încorporat cu ușurință în majoritatea tipurilor de materiale plastice, chiar atunci cînd se folosesc mașini cu o acțiune de forfecare redusă, reducîndu-se astfel timpul necesar prelucrării și ridicîndu-se productivitatea.

Prin marea sa putere de prevenire a schimbării de nuanță, opacitate, stabilitatea luciului și culorii, excelentă rezistență de alb, R-CR2 se impune ca cea mai adecvată soluție din punct de vedere economic, în toate cazurile cînd durabilitatea la expunere exterioară este de mare importanță.

British Titan Products
COMPANY LIMITED · 10 STRATTON STREET · LONDON · ENGLAND

205Rm–4A

MŰSZAKI ÉS TERMÉSZETTUDOMÁNYI DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1883

Nr. 2
FEBRUARIE
VOL. 23
1972

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Cuprins

N. BĂRBULESCU și G. NICOLAE	69—71	Săruri de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-octahidroxantiliu III. Reacția cu aminoalcooli, aminofenoli, aminoeter și nitroaniline
I. MOLDOVAN, M. MAN și M. MUNTEANU	73—74	Un nou procedeu de fabricare a tripolifosfatului de sodiu de mare puritate
M. RADU, G. POPESCU și D. ANGHEL	75—79	Influența diferiților factori asupra solubilizării nesaponificabilului în sărurile de sodiu ale acizilor grași sintetici
E. MAREȘ	81—84	Concepții actuale asupra structurii și proprietățile gelatinei
L. FODOR	85—92	Indepărtarea CO prin spălare cu soluții cupro-amoniacale
D. MARCUS și H. OZARCHEVICI	93—95	Cu privire la solubilizarea platinei și separarea acesteia din soluții
I. R. CLARK și D. F. OTHMER	97—98	Utilizarea cenușilor zburătoare în procesul de tratare a apelor
C. FIROIU și O. IONESCU	99—105	Despre teoria și practica depunerii aliajelor pe cale galvanică
I. V. ROBU și GH. SBURLEA	107—113	Calculul și proiectarea sistemelor de absorbție cu refierbere și recirculare
I. IBĂNESCU și R. Z. TUDOSE	114—122	Procese de transfer în filme subțiri I. Hidrodinamica filmelor de lichid

ȘTIRI DIN ÎNTREPRINEDRILE INDUSTRIEI CHIMICE

79

CRONICĂ

95

AM REȚINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ

123

DOCUMENTARE

130

RECENZII

92, 122

COMITETUL DE REDACȚIE
AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. **A. Constantinescu**, dr. ing. **F. Cuiban**, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, dr. ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu**, ing. **B. Roșca**, prof. dr. docent ing. **G. C. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**

Redactor
ing. **Nelia Mihăilă**

Fotografia de pe copertă reprezintă Combinatul chimic — Tg. Mureș

CHIMIMPORT

Our range of export-products includes:

INORGANIC SUBSTANCES

CALCIUM CARBIDE
SODIUM BICARBONATE
CALCIUM CHLORIDE
LIME CHLORIDE
SILICA GEL
SODIUM DICHROMATE

ALUMINIUM CHLORIDE (ANHYDROUS)
ALUMINIUM SULPHATE
MAGNESIUM OXIDE
MAGNESIUM CARBONATE
CHLORINE, LIQUID

ORGANIC SOLVENTS AND INTERMEDIATES

ISOBUTANOL
OCTANOL (2-ETHYL-HEXANOL)
ACETONE
PERCHLOROETHYLENE
CARBON TETRACHLORIDE

TRICHLOROETHYLENE
METHYLENE CHLORIDE
PHENOL
PHTHALIC ANHYDRIDE
MALEIC ANHYDRIDE

SYNTHETIC RUBBER:

Types: 1500, 1502, 1712 BUTADIENE – STYRENE – RUBBER

PLASTICS:

POLYVINYL CHLORIDE (suspension and emulsion types). POLYETHYLENE BEADS (high pressure types). POLYESTYRENE BEADS (standard and impact types)

ORGANIC ACIDS: FORMIC ACID – OXALIC ACID

ALKYL AMINES

MONOMETHYLAMINE
DIMETHYLAMINE
TRIMETHYLAMINE
MONOETHYLAMINE

DIETHYLAMINE
TRIETHYLAMINE
ISOPROPYLAMINE

CARBON BLACKS: Types: CARBOMET S (MPC) ● CARBO-DIS 50 (FEF) ● FURNAL R 300 (SRF-I) ● REBONEX-I (ISAF) ● REBONEX-IH (ISAF-HS) ● REBONEX-H (HAF) ● REBONEX-HS (HAF-HS)

We would be pleased to get your enquiries for other chemical products too.

CHIMIMPORT
BUCHAREST
ROMANIA
Bd. Republicii 10
P.O. Box 525
Cable: CHIMIMPORT
BUCHAREST
Telex; 011-184 and 011-18
Tel.: 16. 06. 36.

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI

CONTENTS

N. BĂRBULESCU, G. NICOLAE

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-Octahydroxanthylium Salts. III. The Reaction with Aminoalcohols, Aminophenols, Aminoethers and Nitroanilines 69

I. MOLDOVAN, M. MAN, M. MUNTEANU

A New Manufacuring Technique of High-Purity Sodium Tripolyphosphate .. 73

M. RADU, G. POPESCU, D. ANGHEL

The Influence of Different Factors on the Solubilization of the Non-Saponificable in the Sodium Salts of the Synthetic Fat Acids 75

E. MAREŞ

Some Present-Day Conceptions Concerning the Structure and Properties of Gelatin 81

L. FODOR

Removing the CO by Washing with Cupro-Ammoniacal Solutions..... 85

D. MARCUS, H. OZARCHEVICI

Concerning the Solubilization of Platinum and Its Separation from Solutions.. 93

I. R. CLARK, D. F. OTHMER

The Use of Quick Ashes in the Water Treatment Process 97

C. FIROIU O. IONESCU

Concerning the Theory and Practice of Alloy Depositing by Calvanic Way. 99

I. V. ROBU, GH. SBURLEA

The Calculus and Designing of Absorption Systems with Reboiling and Recycling 99

I. IBĂNESCU, R. Z. TUDOSE

Thin-Film Transfer Processes. I. The Hidrodynamics of Liquid Films .. 107

N. Bărbulescu, G. Nicolae: **1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-Octahydroxanthylium Salts. III. The Reaction with Aminoalcohols, Aminophenols, Aminoethers and Nitroanilines.**

The 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-Octahydroxanthylium Perchlorate Conversion to N-Substituted 1, 2, 3, 4 5, 6, 7, 8-Octahydroacrydinium Perchlorates.
The synthesis of some N-substituted sym. octahydroacrydinium perchlorates is described through the reaction of sym-octahydroxanthylium perchlorate with β-ethanolamine, o-, m-, p-aminophenols, anisidine and m-nitroaniline.
The o- and p-nitro substituted primary aromatic amines as the sulphanilic acid are not reactive.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 2, p. 69
D.C. 547.835.2

I. Moldovan M. Man, M. Munteanu: **New Manufacturing Technique of High-Purity Sodium Tripolyphosphate.**

A new manufacturing technique of high-purity sodium tripolyphosphate by extraction with sol vents, checked in a pilot plant of a capacity of 200 t/year of P_2O_5 is described.
The solvent losses do not exceed 1.5—2 kg/t of tripolyphosphate.
The main technological parameters as well as the technological flow are mentioned.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 2, p. 73
D.C. 661.635.68

M. Radu, G. Popescu, D. Anghel: **The Influence of Different Factors on the Solubilzation of the Non-Saponificable in the Sodium Salts of the Synthetic Fat Acids.**

The possibilities were studied of reducing the solubilization of the non-saponificable in the sodium salts of synthetic fat acids. The influence was followed of the variation in the concentration of the raw soap solution, of the nature of the added electrolytes as well as of the concentrations.
The electrolytes used have been: NaCl, Na_2CO_3, Na_2SO_4, Na_3PO_4, NaH_2PO_4, Na_2HPO_4, $CaCl_2$ and the mixtures of some of these. It has been found that the electrolyte most suitable from the technological and economic viewpoint was Na_2CO_3 at a concentration of about 2% added to the soap solution with about 40% of fat materials.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 2, p. 75
D.C. 665.133:541.8

E. Mareş: **Some Present-Day Conceptions Concerning the Structure and Properties of Gelatin.**

The most recent conceptions concerning the structure of the collogen and gelatin have been presented as well as some of their essential properties in close relation with the proteinic macromolecule character. The knowledge of these questions is of outstanding importance for the research in the fields where gelatin is used as well as for the continuous improvement of its production which until rather recently was based on purely empirical criteria.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 2, p. 81
D.C. 668.137:541.6

D. Marcus, H. Ozarchevici: **Concerning the Solubilization of Platinum and Its Separation from Solutions**

The solubilization of platinum from the concentrates in hydrochloric acid and oxygenated water has been studied and it has been established that in these conditions the Pt crystals catalyze the decomposition of the oxidant, favouring the oxidation of the acid. In this way, the solubilization is achieved more rapidly than in the case of the attack by aqua regia.
In order to obtain high-purity platinum, it has been suggested to precipitate with ammonia the ammonium chloroplatinate in the acid prepared as shown above.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 2, p. 93
D.C. 546.92:541.8:669.231

I. V. Robu, Gh. Sburlea: **The Calculus and Designing of Absorption Systems with Reboiling and Recycling**

The reboiling of the „rich" absorbent in order to increase the selectivity of the absorption and the recycling of residual gases (non condensated in the desorption process) aiming at increasing the yield represent as many known practices in the technology of separation by absorption.
The authors deduce the relations required by the calculus and technological designing of the absorption systems using simultaneously the reboiling and recycling for the cases in which the equilibrium relation indicate the proportionality between the concentrations of the components in the vapour and liqud phases ($yi = ki\,xi$, respectively $yi = Hi/\pi\ xi$ i.e. systems of hydrocarbons or systems in which Henry's law is valid).

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 2, p. 107
D.C. 66.071.7

I. Ibănescu, R. Z. Tudose: **Thin-Film Transfer Processes I. The Hydrodynamics of Liquid Films.**

The authors briefly explain the present stage of the research in the field of thin liquid film flowing. It is insisted upon the flowing regimes, the moment of wave occurrence and of the passage to the turbulent regime. In all the cases, the conclusion is drawn that no clearcut limits exist for the flowing regimes, for the occurrence of waves and for the passage to the turbulent regime.
The latest developments as concerns the phenomena specific to the thin film flowing, such as the sinusoidal form of the waves, the occurrence and action of the „roller"-type whirls etc. are critically discussed.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 2, p. 114
D.C. 66.015.2

СОДЕРЖАНИЕ

Н. БЭРБУЛЕСКУ, Г. НИКОЛАЕ

Соли 1, 2,3,4,5,6,7,8-октагидроксантилия. III. Реакция с аминалкоголями, аминофенолами, аминоэфирами и нитроанилинами.. 69

И. МОЛДОВАН

Новый способ пронзводства триполифосфата натрия высокой чистоты 73

М. РАДУ, Г. ПОПЕСКУ, Д. АНГЕЛ

Влияние различных факторов на растворяемость неомыляемого вещества в натриевых солях жирных синтетических кислот 75

Е. МАРЕШ

Актуальные концепции относительно структуры и свойств желатина 81

Л. ФОДОР

Удаление CO путем промывки медно-аммиачными растворами 85

Д. МАРКУС, Х. ОЗАРКЕВИЧ

О растворяемости платины и ее отделения из растворов 93

И. Р. КЛАРК, Д. Ф. ОТМЕР

Применение летучей золы в процессе обработки вод 97

К. ФИРОЮ, О. ИОНЕСКУ

Относительно теории и практики осаждения сплавов гальваническим путем 99

И. В. РОБУ, Г. СБУРЛЯ

Расчет и проектирование абсорбционных систем с нагреванием и с рециркуляцией 107

И. ИБЭНЕСКУ, Р. З. ТУДОСЕ

Процессы переноса в тонких пленках 1. Гидродинамика жидких пленок. 114

Н. Бэрбулеску, Г. Николае: **Соли 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроксантилия. III. Реакция с аминоалкоголями, амино-фенолами, аминоэфирами и нитроанилинами.**

Пре зращение перхлората 1,2,3,4,5,6,7,8,- октагидроксатилия в перхлоратах N-замещенных 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроакридина.

В работе приводится синтез ряда перхлоратов N-замещенных производных от симетрического октагидроакридина после реакции между перехлоратом симетрического октагидроксантилия с β-этаноламином, о—,м—, р— аминофенолами, анисидинами и метанитроанилинами. Констатируют что первичные ароматические амины замещенные в позиции орто или пара группированием нитро не реакционируют. И сульфаниловая кислота также не реакционирует.

Rev· Chim., **23**, 1972, nr. 2, p. 69
Д.К· 547.835.2

И. Молдован: **Новый способ производства триполифосфата натрия высокой чистсты.**

Приводится новый способ произвоства триполифосфата натрия высокой чистоты методом экстракции растворителями, проверенным на научно-испытательной станции с производительностью 20) тон/год P_2O_5. Потери растворителя не превышают 1,5—2 кг/т триполифосфата. Отмечаются основные технологические параметры и технологический поток.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 2, p. 73
Д.К. 661635.68

М. Раду, Г. Попеску, Д. Ангел: **Влияние различных факторов на растворяемость неомыляемого вещества в натриевых солях жирных синтетических кислот.**

Изучали возможности уменьшения растворяемости неомыляемого вещества в натриевых солях жирных синтетических кислот. С этой целью наблюдали влияние изменения концентраций раствора сырого мыла, рода добавленных электролитов, а также и концепнтраций. Применяемыми электролитами были: NaCl, Na_2CO_3, Na_2SO_4, Na_3PO_4, NaH_2PO_4, Na_2HPO_4, $CaCl_2$ и смеси некоторых из них. Констатировали что самыми подходящими электролитами, с технологической и экономической точек зрения является Na_2CO_3 с концентрацией около 2% добавляемой в раствор мыла с около 40% жирных веществ.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 2, p. 75
Д.К. 665.123:541.8

Е. Мареш: **Актуальные концепции относительно структуры и свойства желатина**

Приводятся самые новые концепции в отношении структуры кологена и желатина, а также несколько из главных их свойств, в тесной связи с характером протеиновой макромолекулы. Знание этих проблем имеет особую важность как для исследований в областях где применяется желатин, так и для непрерывного усовершенствования его производства, которое не так давно основывалось на чисто эмпирических критериях.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 2, p. 81
Д.К. 668.317:541.6

Д. Маркус, Х. Озаркевич: **О растворяемости платины и ее отделения из растворов.**

Исследовали растворяемость платины из концентратов в соляной кислоте и перекиси водорода, установив что в этих условиях кристаллы Pt катализируют разложение окислителя, способствуя окислению кислоты. Таким образом растворимость достигается быстрей чем царской водкой. Для получения платины высокой чистоты предлагают осаждение аммиаком хлороплатината аммония из кислоты приготовленной вышеуказанным способом.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 2, p. 93
Д.К. 546.92:541.8:669.231

И. В. Робу, Г. Сбурля: **Расчет и проеткирование абсорбционных систем с нагреванием и с рециркуляцией.**

Нагревание «богатого» абсорбанта с целью увеличения селективности абсорбций и рециркуляций остаточных газов (неконденсированных в процессе десорбции) с целью увеличения выхода, составляет известную практику в технологии отделения путем абсорбции. Авторы выводят отношения необходимые для технологических расчетов и проектирования систем абсорбций, которые применяют одновременно нагревание и рециркуляцию для случаев в которых отношения равновесия указывают пропорциональность между концентрациями составных в паровой и жидкой фазах ($Y_i = \kappa_i x_i$ соответственно $Y_i = H_i / \Pi x_i$т.е системы углеводородов или системы в которых закон Генри не действителен). Для примера даны выведенные отношения, как путем анализа стационарного состояния системы, так и интеративным методом. Они применяются при расчете абсорбционной установки для газов высокого давления.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 2, p. 107
Д.К. 66.071.7

И. Ибэнеску, Р. З. Тудосе: **Процессы переноса в тонких пленках. I. Гидродинамика жидких пленок.**

Авторы приводят кратко актуальную стадию исследований в области течения тонких пленок жидкостей. Останавливаются на режимах течения, момента появления волн и перехода к вихревому режиму. Выводят заключение что во всех случаях, не может существовать точно определенных границ для режимов течения, для появления волн и перехода к режиму вихреватости. Обсуждаются критически последние новости в отношении явлений специфичных течению тонких пленок, как напр. синусоидальноая форма волн, появление и действие вихррей типа «руло» итд.

Rev. Chim **23**, 1972, nr. 2, p. 114
Д.К. 66.015.2

INHALT

N. BĂRBULESCU, G. NICOLAE

1,2,3,4,5,6,7,8-Oktahydroxanthylium-Salze. III. Umsetzung mit Aminoalkoholen, Aminoätheren und Nitroanilinen 69

I. MOLDOVAN, M. MAN, M. MUNTEANU

Neues Herstellungsverfahren des hochreinen Natriumtripolyphosphts 73

M. RADU, G. POPESCU, D. ANGHEL

Einfluss verschiedener Faktoren auf die Löslichkeit der nichtverseifbaren Bestandteile in den Natriumsalzen den synthetischen Fettsäuren 75

E. MAREŞ

Gegenwärtige Erkenntnisse in bezug auf die Struktur und die Eigenschaften der Gelatine 81

L. FODOR

Beseitigung des CO durch Waschem mit Kupferammoniaklösungen 85

D. MARCUS, H. OZARCHEVICI

Über die Löslichkeit des Platins und dessen Trennung aus Lösungen.... 93

I. R. CLARK, D. F. OTHMER

Verwedndung der Flugasche bei der Wasseraufbereitung 97

C. FIROIU, O. IONESCU

Über Theorie und Praxis der Legierungsüberzüge auf galvanischem Weg.... 99

I. V. ROBU, GH. SBURLEA

Berechnung und Entwurf derAbsorbtionssynthese mit Umkochung und Wiederumlauf 107

I. IBĂNESCU, R. Z. TUDOSE

Übertragungsprozesse in Dünnschichten. I. Hydrodynamik der Flüssigkeitsschichten 114

N. Bărbulescu, G. Nicolae: **1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-Oktahydroxanthylium-Salze. III. Umsetzung mit Aminoalkoholen, Aminophenolen, Aminoätheren und Nitroanilinen.**

In der vorliegenden Mitteilung wird über die Synthese einiger N-substituierter *symm*-Oktahydroakridinperchlorate, durch Umsetzung des *symm*-Oktahydroxanthyliumperchlorats mit β-Äthanolamin, o-, m- und p-Aminophenolen und Anisidinen sowie mit m-Nitroanilin berichtet.
Es wurde festgestellt, dass o-und p-Nitro-substituierte primäre aromatische Amine und Sulfanilsäure in diese Reaktion nicht eingehen

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 2, p. 69
D.K. 547.835.2

I. Moldovan M. Man, M. Munteanu: **Neues Herstellungsverfahren des hochreinen Natriumtripolyphosphats**

Es wird ein neues Verfahren zur Herstellung des hochreinen Natriumtripolyphosphats beschrieben das auf der Methode der Lösungsmittelextraktion fusst und an einer Versuchsanlage mit einer Jahreleistung von 200 Tonnen P_2O_5 getestet wurde.
Die Lösungsmittelverluste übersteigen nicht 1,5—2 kg/t Tripolyphosphat. Es werden die technologischen Hauptparameter und der Herstellungsfluss dargelegt.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 2, p. 73
D.K. 661.635.68

M. Radu, G. Popescu, D. Anghel: **Einfluss verschiedener Faktoren auf die Löslichkeit der nichtverseifbaren Bestandteile in den Natriumsalzen der synthetischen Fettsäuren.**

Es wurden die Möglichkeiten untersucht, die Löslichkeit der nichtverseifbaren Bestandteile in den Natriumsalzen der synthetischen Fettsäuren zu vermindern. Zu diesem Zweck wurde der Einfluss einer Veränderung der Konzentration der Rohseifenlösung, der Art der beigemnengen Elektrolyte und deren Konzentration verfolgt. Es wurden die Elektrolyte NaCl, Na_2CO_3, Na_2SO_4, Na_3PO_4, NaH_2PO_4, Na_2HPO_4, $CaCl_2$ und einige ihrer Gemische verwendet. Dabei wurde festgestellt, dass der technologisch und wirtschaftlich geeigneteste Elektrolyt Na_2CO_3 in einer etwa 2%-igen Konzentration als Zusatz in einer Seifenlösung mit etwa 40% Fettstoffen darstellt.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 2, p. 75
D.K. 665.123:541.8

E. Mareş: **Gegenwärtige Erkenntisse in bezug auf die Struktur und die Eigenschaften der Gelatine.**

Es werden die neusten Erkenntnisse in bezug auf die Struktur des Kolagens und der Gelatine, sowie einiger ihrer wesentlichen Eigenschaften in engem Zusammenhang mit dem Charakter eines Protein-Makromoleküls dargelegt.
Die Erkenntis dieses Problems ist von besonderer Bedeutung, sowohl für die Forschungen in Bereichen, in denen Gelatine verwendet wird, wie auch zur weiteren Verbesserung ihrer Herstellung, die vor kurzem noch auf rein empirischen Kriterien fusste.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 2, p. 81
D.K. 668.317:541.6

D. Marcus, H. Ozarchevici: **Über die Löslichkeit des Platins und dessen Trennung aus Lösungen.**

Es wurde die Löslichkeit des Platins aus Konzentraten in Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd untersuch und festgestellt, dass unter diesen Bedingungen die Platinkatalysatoren die Zersetzung des Oxydations mittels katalysieren und die Oxydation der Säure begünstigen. In diesem Fall erfolgt die Löslichkeit rascher als durch Einwirkung von Königswasser.
Für die Gewinnung hochreinen Platins wurde die Fällung des Ammoniumchlorplatinat aus der so bereiteten Säure durch Ammoniak vorgeschlagen.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 2, p. 93
D.K. 546.92:541.8:669.231

I. V. Robu, Gh. Sburlea: **Berechnung und Entwurf der Absorbionssysteme mit Umkochung und Wiederumlauf.**

Die Umkochung des "reichen" Absorbens, im Hinblick auf die Steigerung der Absorbtion und der Wiederumlauf der Abgase (die im Desorbtionsprozess nicht kondensierten) zwecks Steigerung der Ausbeute, sind bekannte Verfahren in der Absorbtionstrennung.
Die Verfasser leiten die notwendigen Relationen für die Berechnung und den Entwurf von Absorbtionssystemen ab, die gleichzeitig die Umkochung und den Wiederumlauf verwenden und zwar für die Fälle, in denen die Gleichgewichtsrelationen eine Proportionalität zwischen den Bestandteilen in der Dampf- und der Flüssigphase ergeben ($yi = Kixi$, bzw. $yi = Hi/\pi\ xi$, d.h. Kohlenwasserstoffsysteme oder Systeme, für das Henry-Gesetz gültig ist).

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 2, p. 107
D.K. 66.071.7

I. Ibănescu, R. Z. Tudose: **Übertragungsprozesse in Dünnschichten I. Hydrodynamik der Flüssigkeitsfllme.**

Die Verfasser geben einen kurzen Überblick über die Forschungen im Bereich des Fliessens dünner Flüssigkeitsschichten.
In eingehender Weise werden die Fliessbedingungen, der Augenblick der Wellenbildung und der Übergang zum Wirbelfluss erläutert. In all diesen Fällen wird die Schlussfolgerung gezogen, dass genau begrenzte Bereiche für all diese drei Phasen bestehen.
Die jüngsten Erkenntnisse in bezug auf die spezifischen Erscheinungen des Fliessens dünner Schichten werden kritisch bewertet.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 2, p. 114
D.K. 66.015.2

SOMMAIRE

N. BĂRBULESCU, G. NICOLAE

Sels de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-octahydroxanthilium. III. La réaction aux aminoalcools, aminophénols, aminoéters et nitroanilines 69

I. MOLDOVAN, M. MAN, M. MUNTEANU

Un nouveau procédé de fabrication du tripolyphosphate de sodium de haute pureté 73

M. RADU, G. POPESCU, D. ANGHEL

L'influence des différents facteurs sur la solubilisation du non-saponifiable dans les sels de sodium des acides gras synthétiques 75

E. MAREŞ

Conceptions actuelles sur la structure et les propriétés de la gélatine..... 81

L. FODOR

Elimination du CO par lavage aux solutions cupro-ammoniacales 85

D. MARCUS, H. OZARCHEVICI

Au sujet de la solubilisation du platine et de la séparation de celui-ci des solutions 93

I. R. CLARK, D. F. OTHMER

L'utilisation des cendres volantes dans le processus de traitement des eaux 97

C. FIROIU, O. IONESCU

Sur la théorie et la pratique du dépôt des alliages par voie galvanique .. 99

I. V. ROBU, GH. SBURLEA

Calcul et établissement des projets des systèmes d'absorption avec réchauffage et recyclage 107

I. IBĂNESCU, R. Z. TUDOSE

Processus de transfert en films minces. I. L'hydrodynamique des films de liquide 114

N. Bărbulescu, G. Nicolae: **Sels de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-octahydroxanthilium. III. La réaction aux aminoalcools, aminophénols, aminoéters et nitroanilines.**

La transformation du perchlorate de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-octahydroxanthilium en perchlorates N-substitués de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-octahydroacridinium.
L'article présente la synthèse de certains perchlorates N-substitués dérivés de l'octahydroacridine symétrique à la suite de la réaction entre le perchlorate d'octahydroxanthilium symétrique et la β-éthanolamine, les o-, m-, p-aminophénols, les anisidines et la métanitroaniline.
On constate que les amines primaires aromatiques substituées en position ortho ou para avec le groupement nitro ne réagissent pas. L'acide sulfanilique ne réagit pas non plus.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 2, p. 69
C.D. 547.835.2

I. Moldovan, M. Man, M. Munteanu: **Un nouveau procédé de fabrication du tripolyphosphate de sodium de haute pureté.**

On présente un nouveau procédé de fabrication du tripolyphosphate de sodium de haute pureté par extraction aux solvants, vérifié dans une installation pilote d'une capacité de 200 tonnes/an de P_2O_5. Les pertes de solvant n'excèdent pas 1,5—2 kg/t de tripolyphosphate.
On mentionne les paramètres technologiques principaux, ainsi que le flux technologique.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 2, p. 73
C.D. 661.635.68

M. Radu, G. Popescu, D. Anghel: **L'influence des différents facteurs sur la solubilisation du non-saponifiable dans les sels de sodium des acides gras synthétiques.**

On a étudié les possibilités de réduire la solubilité du non- saponifiable dans les sels de sodium des acides gras synthétiques. A cet effet, on a suivi l'influence de la variation de la concentration de la solution de savon brut, de la nature des électrolytes ajoutés, ainsi que des concentrations. Les électrolytes utilisés étaient: NaCl, Na_2CO_3, Na_2SO_4, Na_3PO_4, NaH_2PO_4, Na_2HPO_4, $CaCl_2$ et les mélanges de certains de ceux-ci. On a constaté que l'électrolyte le plus convenable du point de vue technologique et économique est le Na_2CO_3 à une concentration d'environ 2%, ajouté à la solution de savon avec quelque 40% de matières grasses.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 2, p. 75
C.D. 665.123:541.8

E. Mareş: **Conceptions actuelles sur la structure et les propriétés de la gélatine**

On présente les conceptions les plus récentes concernant la structure du collogène et de la gélatine, ainsi que quelques-unes de leurs propriétés essentielles, en étroite relation avec le caractère de macromolécule protéinique.
La connaissance de ces problèmes revêt une importance particulière autant pour les recherches dans les domaines qui utilisent la gélatine que pour le perfectionnement continu de la production de celle-ci qui, jusqu'assez récemment, était basée sur des critères purement empiriques.

Rev. Chimie., **23**, 1972, nr. 2, p. 81
C.D. 668.317:541.6

D. Marcus, H. Ozarchevici: **Au sujet de la solubilisation du platine et de la séparation de celui-ci des solutions.**

On a étudié la solubilisation du platine des concentrés en acide chlorhydrique et eau oxygénée et on a établi que dans ces conditions les cristaux de Pt catalysent la décomposition de l'oxydant, favorisant l'oxydation de l'acide. De cette manière, la solubilisation est réalisée plus vite que dans le cas de l'attaque à l'eau régale.
Pour obtenir le platine de haute pureté, on a proposé la précipitation à l'ammoniac du chloroplatinate d'ammonium de l'acide préparé de la manière indiquée.

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. 2, p. 93
C.D. 546.92:541.8:669.231

I. V. Robu, Gh. Sburlea: **Calcul et établissement des projets des systèmes d'absorption avec réchauffage et recyclage.**

Le réchauffage de l'absorbant « riche » en vue d'accroître la sélectivité de l'absorption, ainsi que le recyclage des gaz résiduels (non-condensés dans le processus de désorption) ayant pour but d'augmenter le rendement constituent des pratiques connues dans la technologie de la séparation par absorption. Les auteurs déduisent les relations nécessaires au calcul et à la projection technologique des systèmes d'absorption qui utilisent simultanément le réchauffage et le recyclage pour les cas où les relations d'équilibre indiquent la proportionnalité entre les concentrations de composants dans les phases de vapeurs et liquide ($yi = ki\ xi$, respectivement $yi = Hi/\pi\ xi$, c'est-à-dire des systèmes d'hydrocarbures ou des systèmes où la loi d'Henry est valable).

Rev. Chim., **23**, 1972, nr. **2**, p. 107
C.D. 66.071.7

I. Ibănescu, R. Z. Tudose: **Processus de transfert en films minces. I. L'hydrodynamique des films de liquide.**

Les auteurs présentent brièvement le stade actuel des recherches dans le domaine de l'écoulement des films minces de liquide.
On insiste sur les régimes d'écoulement, le moment de l'apparition des vagues et du passage au régime turbulent. Dans tous les cas, on tire la conclusion qu'il ne peut exister des frontières bien délimitées pour les régimes d'écoulement, pour l'apparition des vagues et le passage au régime turbulent.
On discute de façon critique les dernières nouveautés concernant les phénomènes spécifiques de l'écoulement en films minces, tels que, par exemple, la forme sinusoïdale des vagues, l'apparition et l'action des tourbillons du type « rouleau » etc.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 2, p. 114
C.D. 66.015.2

N. Bărbulescu şi G. Nicolae

SĂRURI DE 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8—OCTAHIDROXANTILIU

III. Reacţia cu aminoalcooli, aminofenoli, aminoeteri şi nitroaniline

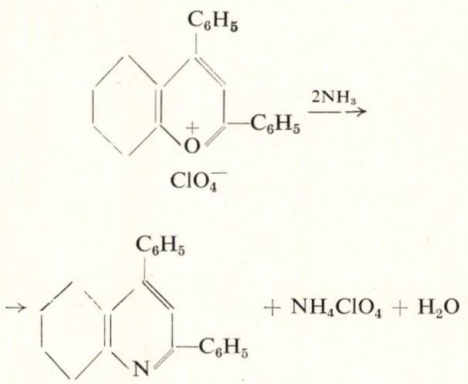
Transformarea percloratului de 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroxantiliu în perclorați N-substituiți de 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroacridiniu

Structura sărurilor de piriliu a fost verificată la început şi prin transformarea lor în derivaţi ai piridinei.

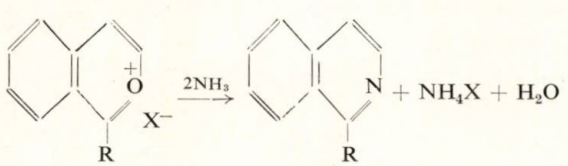
Se constată că, în anumite cazuri, această reacţie nu are loc, fie datorită structurii sării de piriliu, fie datorită bazicităţii reduse a aminei.

Formarea derivatului piridinic nu are loc dacă sarea de piriliu provine de la o componentă fenolică, ca în cazul sărurilor de cromiliu şi xantiliu [1].

Sărurile de hidrobenzopiriliu sau hidroxantiliu care de altfel, pot fi considerate ca fiind săruri de piriliu 2,3 sau (şi) 4,5 — disubstituite (tetrasubstituite) cu grupări metilen, reacţionează cu amoniacul formînd derivatul chinolinic corespunzător [1]:

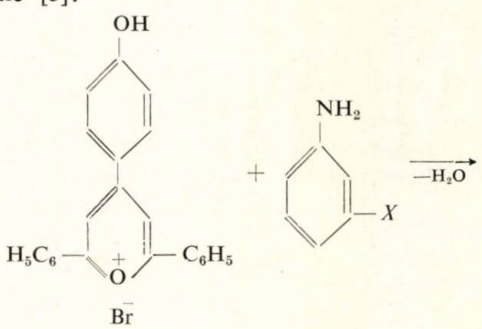


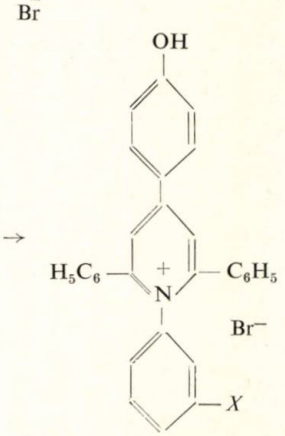
De asemenea, sărurile de izocromiliu [2] reacţionează cu amoniacul, formînd derivaţi ai izochinolinei [3, 4].



R = H; C_6H_5

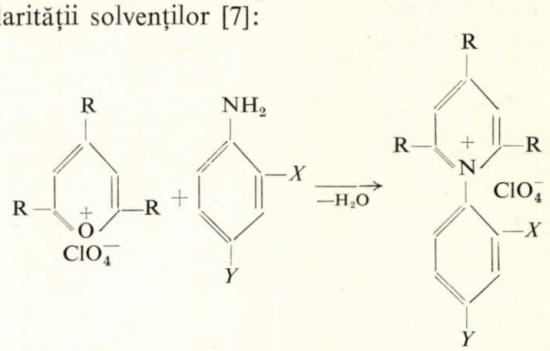
Bromura de 2,6-difenil-4-*p*-hidroxifenilpiriliu reacţionează cu metanitroanilina, obţinîndu-se bromura de 1-metanitrofenil-2,6-difenil-4-parahidroxifenilpiridiniu, corespunzător unei reacţii de condensare normale [5]:





$x = NO_2$; NH_2

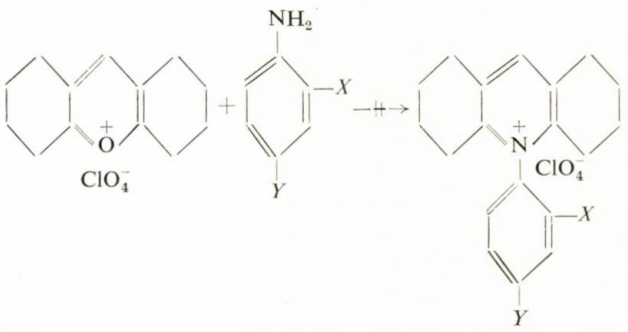
Perclorații de piriliu 2,4,6-trisubstituiţi reacţionează cu aminofenolii [6] formînd perclorați de piridiniu 1,2,4,6-tetrasubstituiţi care, în mediu bazic, formează N-fenolbetaine, folosite la caracterizarea polarităţii solvenţilor [7]:



R = CH_3; C_6H_5 etc.
X = OH Y = H
X = H Y = OH; NH_2 etc.

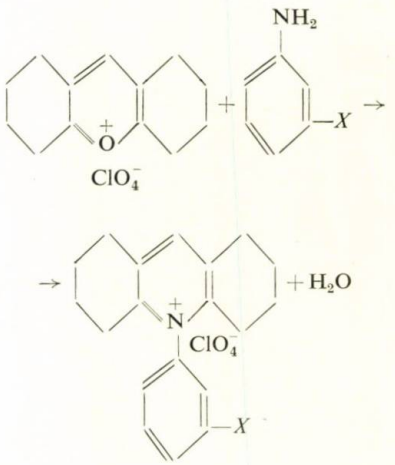
Perclorații de N-parahidroxifenilcolidiniu nu se pot obține prin hidroliza percloraților de N-*p*-halogen (Cl; Br; I) fenilcolidiniu [6].

În experiențele efectuate de autori s-a observat că nu toate aminele aromatice reacționează cu sărurile de octahidroxantiliu:



a) $X = H$ $Y = NO_2$
b) $X = NO_2$ $Y = H$
c) $X = H$ $Y = SO_3H$

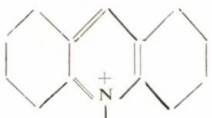
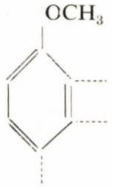
Se poate trage concluzia că substituenții de ordinul doi, plasați în pozițiile 2 sau 4, dezactivează gruparea NH_2, astfel că reacțiile de condensare cu sărurile de octahidroxantiliu nu mai au loc. În schimb, dacă substituentul de ordinul doi se găsește în poziția 3, reacția are loc, formîndu-se derivatul octahidroacridinic:

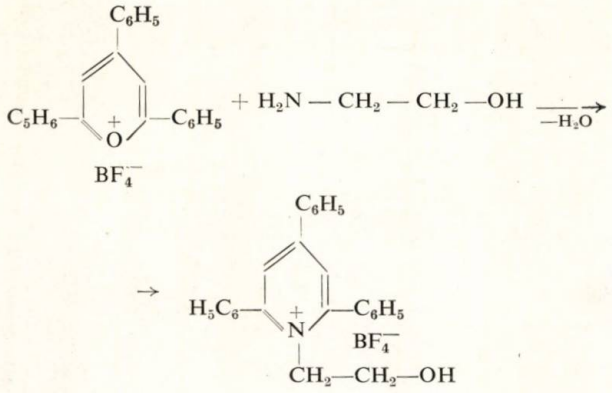


$X = NO_2$

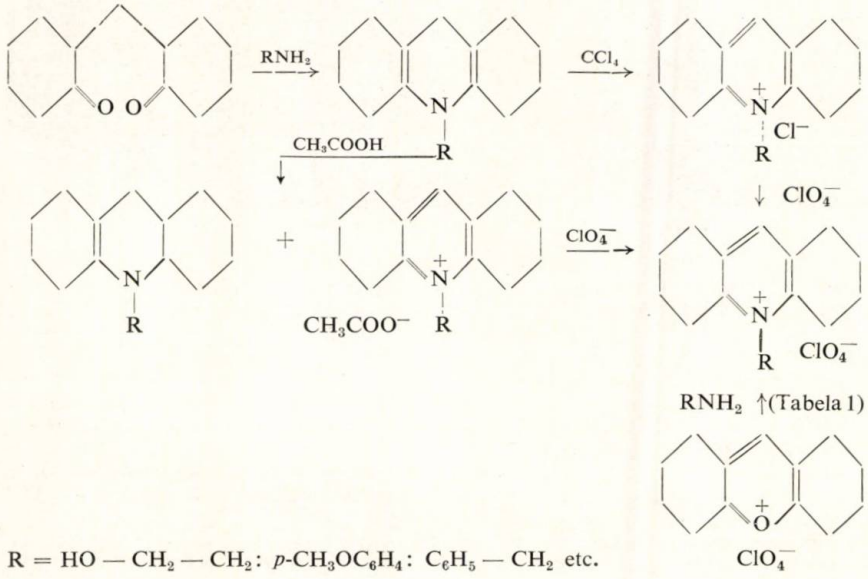
Dacă se tratează borofluorura de trifenilpiriliu cu β-etanolamina, apare o coloratie roșie foarte intensă, și după aproximativ o oră se depune un produs alb cristalizat, constituit din borofluorură de 1-β-etanol-2, 4, 6-trifenilpiriliu [8].

Tabela 1

 R		t.t.°C	Rd, %	Formula brută	Greutate moleculară	Analiză de azot	
						calculat	găsit
$-CH_2-CH_2-OH$		112–113	99	$C_{15}H_{22}NClO_5$	331,79	4,22	4,29
	o	211–212	67	$C_{19}H_{22}NClO_5$	379,84	3,68	3,95
	m	182–182,5	69	$C_{19}H_{22}NClO_5$	379,84	3,68	3,64
	p	269–271	94	$C_{19}H_{22}NClO_5$	379,84	3,68	3,49
	*o*	210–212	74	$C_{20}H_{24}NClO_5$	393,87	3,55	3,40
	m	191–192	83	$C_{20}H_{24}NClO_5$	393,87	3,55	3,48
	p	196,5—197,5	74	$C_{20}H_{24}NClO_5$	393,87	3,55	3,37
	m	258–260°C ($H_2O-HClO_4$)	70	$C_{19}H_{21}N_2ClO_6$	408,84	6,85	6,38



Aplicînd această reacție pentru percloratul de octahidroxantiliu simetric, se obține, cu randament cantitativ, percloratul de N-β-hidroxietiloctahidroacridiniu. Același produs se poate obține din metilen 2, 2′-bisciclohexanonă și β-etanolamină [9: 10]:



R = HO — CH_2 — CH_2: *p*-$CH_3OC_6H_4$: C_6H_5 — CH_2 etc.

Partea experimentală

0,01 moli perclorat de octahidroxantiliu simetric se dizolvă în 50 ml alcool metilic absolut, și apoi se adaugă 0,01 moli de amină în stare pură sau în soluție metanolică (tabela 1).

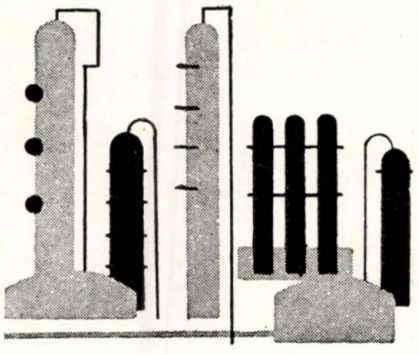
Are loc o reacție slab exotermă și imediat apare o coloratie roșie (în cazul β-etanolaminei această coloratie dispare în cîteva secunde).

Amestecul de reacție se refluxează circa 2 ore, și apoi se îndepărtează solventul.

Reziduul obținut se dizolvă la cald în cantitatea minimă de alcool metilic absolut sau acetonă anhidră, se adaugă cărbune animal și după filtrare se precipită în eter etilic. Rezultă produs cristalin care se recristalizează în același mod pînă la temperatura de topire constantă.

Bibliografie

1. Dimroth, K. În: Angew. Chem. **72** nr. 10, 1960, p. 331.
2. Shriner, R., și Knox, W. În: J. Org. Chem. **16**, 1951, p. 1 064.
3. Shriner, R., Johnston, H., și Kaslow, C., In: J. Org. Chem. **14**, 1948, p. 204.
4. Blount, B. și Robinson, R. În: J.Chem. Soc. 1933, p. 555.
5. Dilthey, W. și Schaefer, A. În: J. Prakt. Chem. **108**, 1924, p. 332. cit. din Chem. Abstr. **19**, 1925, p. 989[6].
6. Toma, C. și Balaban, A. T. În: Tetrahedron Suppl. nr. 7, 1966, p. 9.
7. Dimroth, K., Reichardt, C., Siepmann, T. și Bohlmann, F. În: Liebigs Ann. Chem. **661**, 1963, p. 1.
8. Lombard, R. și Kress, A. În: Bull. Soc. Chim. France. 1960, p. 1 528.
9. Kaminskii, V. A., Savercenko, A. N. și Tilicenko, M. N. În: Him. Ghet Soed. nr. 11, 1970, p. 1 538.
10. Kaminskii, V. A., Savercenko, A. N. și Tilicenko, M. N. În: Zhurn. Org. Khim., nr. 2, 1970, p. 404.

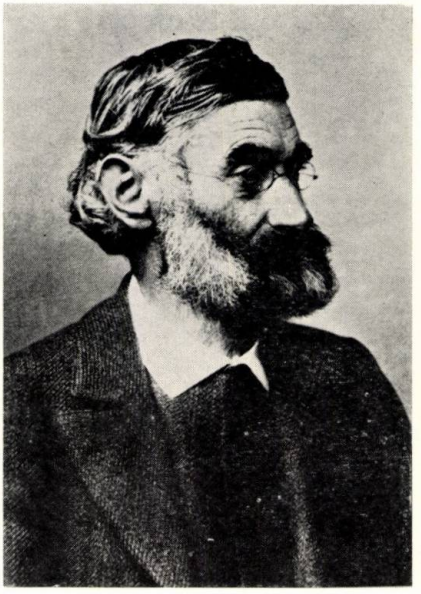


UZINELE CARL ZEISS JENA

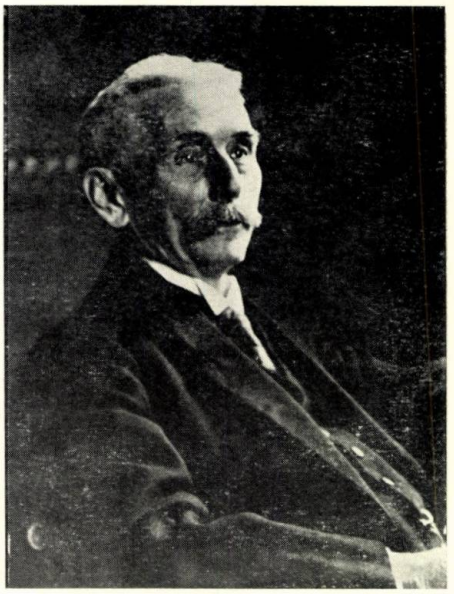
125 ani de activitate

Fondatorii uzinelor Carl Zeiss Jena

Carl Zeiss



Ernst Abbe



Otto Schatt

De la început, fostul atelier pentru fabricarea și vînzarea de aparate optico-mecanice de precizie, fondat de Carl Zeiss, s-a distins prin calitatea și precizia acestora, datorită realizării principiului cooperării strînse dintre știință și tehnică.

Introducerea completă a muncii științifice și practice în uzinele Zeiss din Jena a fost realizată de către Ernst Abbe, profesor de fizică și matematică la Universitatea din Jena, în a doua jumătate a secolului al XIX, care a găsit un larg cîmp pentru aplicarea în practică și dezvoltarea teoriilor sale privitoare la fenomenul difracției, la crearea opticii moderne, la teoria aberațiilor ca și a altor fenomene importante ale opticii.

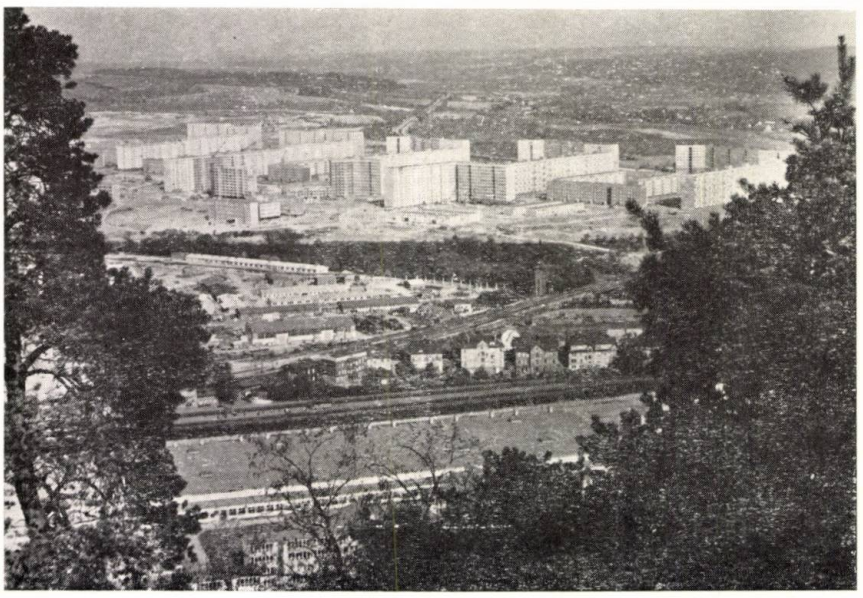
Fără cooperarea strînsă dintre știință și tehnică, realizată pentru prima oară în acest domeniu în uzina Zeiss din Jena, progresele opticii moderne și ale industriei optice în lumea întreagă nu ar fi fost de conceput.

În cursul ultimilor 25 de ani în noul cadru special al Republicii Democrate Germane, uzinele Carl Zeiss Jena nu au urmărit numai diversificarea aparaturii științifice prin excelente realizări, de o calitate și o precizie cunoscute în lumea întreagă, ci, prin includerea de noi domenii de cercetare și de fabricație, reputația mondială a firmei și a aparatelor produse de ea a fost asigurată în permanență.

Uzinele Carl Zeiss din Jena oferă astăzi un vast program de sisteme de aparate, de grupe de aparate și de aparate individuale, care permit o soluționare optimă a problemelor de producție și de cercetare, care servesc la raționalizarea și la automatizarea muncii intelectuale de rutină și la progresul tehnicii; ele aduc un sprijin considerabil cercetării spațiale și nucleare, ciberneticii, astronomiei, cercetării chimice, precum și altor cercetări din domeniile științelor biologice și medicale.

Noi centre de producție și de cercetare create în cursul ultimilor 3 ani, secțiuni specializate ale Universității „Fr. Schiller" din Jena, instituții moderne aparținînd combinatului și strînsa colaborare cu alte universități și institute, precum și cu instituții științifice din U.R.S.S. permit uzinelor Carl Zeiss din Jena să efectueze, pentru ansamblul sectorului construcției de aparatură științifică din Republica Democrată Germană, cercetări fundamentale și aplicative de o înaltă eficacitate și la nivel mondial.

Produsele uzinelor Carl Zeiss din Jena sînt astăzi vîndute în aproape toate țările lumii. În nici o epocă dinainte de anul 1945 nu a existat pentru uzinele Zeiss, pentru Fundația Carl Zeiss și pentru Universitatea Fr. Schiller din Jena o încurajare atît de generoasă a științei și tehnicii, ca în cursul ultimilor 25 ani din istoria uzinei.



Vedere generală a uzinei VEB Carl Zeiss Jena.
Pe ultimul plan, noile cartiere Lobeda și Göschwitz.

I. Moldovan, Marinela Man, Maria Munteanu

UN NOU PROCEDEU DE FABRICARE A TRIPOLIFOSFATULUI DE SODIU DE MARE PURITATE

Fabricarea tripolifosfatului de sodiu utilizat la condiționarea detergenților impune condiții foarte severe de calitate, ce trebuie realizate într-un mod economic avantajos.

Procedeele care utilizează în acest scop acid fosforic de cale umedă trebuie să rezolve ambele probleme, îndepărtarea impurităților fiind elementul esențial.

Diversele procedee industriale de fabricare a tripolifosfatului de sodiu (STPP) se deosebesc între ele, în principal, prin modul cum purifică acidul, respectiv cum obțin o soluție de ortofosfați de sodiu de puritate, precum și prin tipul de utilaje de la faza de uscare și calcinare.

Marea majoritate merg pe linia precipitării în mai multe trepte cu reactivi specifici fiecărei impurități, obținînd un *p*H și o concentrație corespunzătoare separării acestora.

Un procedeu industrial de dată mai recentă realizează purificarea acidului prin cristalizare cu formarea fosfatului acid de amoniu și de sodiu solid ($NaNH_4HPO_4$), impuritățile fiind reținute de soluția-mumă.

Dintre dezavantajele pe care la prezintă aceste metode se menționează:

— precipitarea — filtrarea în mai multe trepte cu reactivi relativ scumpi;

— îndepărtarea impurităților este incompletă și, în consecință, calitatea STPP este inferioară aceleia a produsului obținut din acid termic;

— condiții de precipitare limitate, care trebuie strict controlate, în vederea obținerii unei suspensii ușor filtrabile;

— restricții în selecționarea rocilor fosfatice folosite în fabricarea acidului, care trebuie să conțină o cantitate minimă de impurități.

Folosirea economică a solvenților în industria anorganică se extinde în ultima vreme din ce în ce mai mult, deși au existat rețineri în această privință, datorită, în principal, pierderilor relativ mari de solvent.

Actualmente se cunosc cîteva procese de acest tip, care au o bază economică și tehnologică bine fundamentată.

Pe această linie, prezintă un interes practic atît obținerea acidului fosforic din soluții care conțin diferite săruri și, în special, din soluția rezultată la atacul fosforitelor naturale, cît și purificarea acidului de cale umedă, în vederea utilizării lui în domenii care erau rezervate pînă acum acidului termic.

Procedeul românesc de fabricare a tripolifosfatului de sodiu de puritate avansată [1,2] utilizează pentru purificarea acidului fosforic de cale umedă butanolul, cu care se obțin randamente de extracție de peste 92%. Acesta are o solubilitate în acid fosforic relativ mare, care scade, însă, considerabil în soluțiile de fosfați alcalini.

Descrierea procedeului

Noua metodă de fabricare a fost studiată pe o instalație-pilot sistem continuu, cu capacitatea de 200 t/an P_2O_5, pe care s-au stabilit parametrii necesari proiectării instalației industriale, calitatea produsului și indicatorii economici de fabricare a STPP.

Schema tehnologică prezentată în figura 1 cuprinde următoarele faze principale specifice procesului:

— extracția acidului fosforic brut (28—30% P_2O_5) cu *n*-butanol;

— purificarea suplimentară a extractului de ionii SO_4^{2-} și F^-;

— neutralizarea extractului organic cu soluție saturată de Na_2CO_3 sau NaOH, cu separarea celor două faze formate;

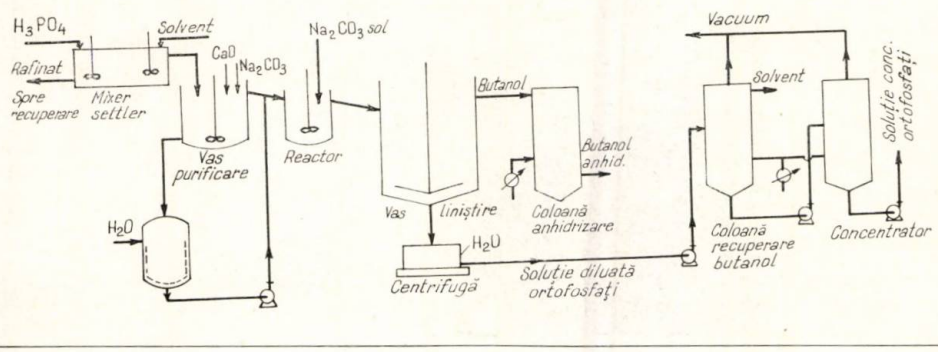


Fig. 1. Obținerea soluției de ortofosfați prin metoda purificării cu solvenți.

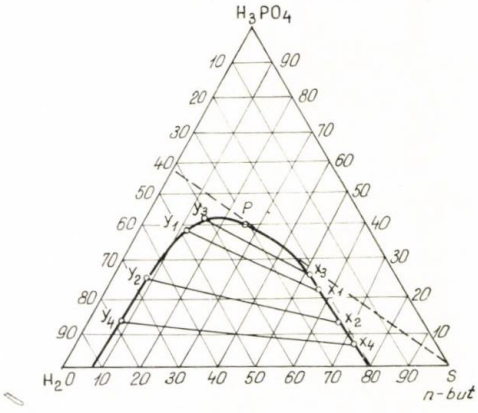


Fig. 2. Diagrama de echilibru în sistemele H_3PO_4—n-butanol—apă.

— centrifugarea soluției de ortofosfați;

— concentrarea soluției de fosfați, cu recuperarea *n*-butanolului;

— anhidrizarea butanolului;

— recuperarea butanolului din rafinat și apele butanolice.

Butanolul și acidul fosforic brut, cu un conținut în P_2O_5 care nu trebuie să depășească 38%, valoare la care are loc amestecarea completă a celor două faze, se dozează continuu în contracurent în cele două extractoare de tip mixer-settler. Numărul de unități de extracție s-a calculat aplicînd metoda grafică — diagramei de echilibru în sistemul ternar H_3PO_4 — *n*-butanol — apă, prezentată în figura 2.

Faza apoasă (rafinatul), epuizată, îmbogățită în impurități, ca: fier, aluminiu, sulfat de calciu, fluosilicați, merge la recuperarea butanolului dizolvat și apoi în secția de îngrășăminte.

Faza organică (extractul), formată din H_3PO_4 — *n*-butanol — apă, conținînd cantități foarte mici de acid sulfuric liber, fluor ca acid fluosilicic și fluorhidric, fier, aluminiu, care se extrag simultan cu acidul fosforic, dar cu coeficienți de repartiție mult mai mici, trece la treapta următoare a procesului de purificare avansată. Eliminarea suplimentară a ionilor SO_4^{2-} și F^- se efectuează prin precipitare concomitentă cu CaO sau $CaCO_3$ și Na_2CO_3 solizi.

Extractul purificat după filtrare, se neutralizează cu soluție de sodiu saturată la 30°C, într-o baterie de trei reactoare, ultimul fiind vas-tampon pentru corectarea raportului molar Na_2O: P_2O_5. Atît extractul, cît și soluția de sodă pot fi introduse în oricare din vasele de neutralizare.

Amestecul rezultat, format din butanol și soluție de ortofosfați, trece în vasul de liniștire, unde are loc separarea celor două faze, și anume butanolul saturat în apă și soluția de fosfat mono-disodic ce conține dizolvate și mici cantități de butanol.

Butanolul separat se anhidrizează într-o coloană adecvată, pentru reducerea conținului de apă de la 18—25% greutate la maximum 0,5% și apoi se recirculă la extracție.

Soluția de ortofosfați merge la centrifugare, pentru îndepărtarea cantităților mici de precipitat (0,5—0,8%) format în timpul neutralizării și care constă, în principal, din fosfați de fier și aluminiu.

Soluția limpede de ortofosfați, cu un conținut de 15—16% P_2O_5 și 0,5—0,8% butanol, se concentrează într-un sistem de evaporatoare cu efect multiplu pînă la 50—52% fosfați de sodiu, după ce în prealabil s-a recuperat, într-o coloană cu umplutură, întreaga cantitate de butanol solvit.

Pierderile de butanol nu depășesc 1,5 kg/t STPP. Randamentul de P_2O_5 este practic total, întrucît după recuperarea solventului din rafinat acesta se reîntoarce în secția de îngrășăminte complexe.

Produsul finit este calitativ superior față de cel obținut după metoda clasică de eliminare a impurităților din acidul fosforic de cale umedă. Astfel, conținutul de sulfat de sodiu nu depășește 0,3%, iar la cel de fluor 0,2%. De asemenea, gradul de alb nu este afectat de solvenții organici.

Procedeul nu ridică probleme speciale de coroziune față de procedeul clasic.

Bibliografie

1. * * * Brevet R.S.R. 44973. 1961
2. * * * Brevet R.S.R. 48051. 1965
3. * * * În: Phosphorus and Potassim nr. 26, 1966, p. 27—30.
4. * * * În: Phosphorus and Potassium nr. 28, 1967, p. 24—26.
5. * * * Edwards, J. W. Herzog, A. H. În: J. Am. Chem. Society, nr. 14, 1957, p. 3467—3480.
6. * * * Brevet englez 1051946. 1966
7. * * * Brevet francez 1188091. 1958
8. * * * Brevet francez 1233264. 1960
9. * * * Brevet francez 1357727. 1963
10. * * * Brevet francez 1362950. 1963
11. * * * Brevet american 3574535. 1970
12. * * * Brevet belgian 716877. 1968

Minodora Radu, Georgeta Popescu şi D. Anghel

Influenţa diferiţilor factori asupra solubilizării nesaponificabilului în sărurile de sodiu ale acizilor graşi sintetici

Cercetările numeroase efectuate asupra coloizilor electrolitici de asociaţie au deschis problema influenţei electroliţilor asupra proprietăţilor coloidale şi structurii micelelor sistemelor în care sînt solubilizate substanţe cu molecule polare sau nepolare.

Este bine cunoscut faptul că cele două tipuri de molecule (polare şi nepolare) se solubilizează în micelă după mecanisme diferite [1—9]. Substanţele cu caracter polar (alcooli, amine, acizi graşi) se introduc în stratul palisadic al micelei, orientîndu-se cu catenele hidrocarbonate paralel cu lanţurile hidrocarbonate ale ionilor care formează micela şi cu grupările polare spre apă. Substanţele cu caracter nepolar (hidrocarburile) se introduc în interiorul hidrocarbonat al micelei, între capetele hidrocarbonate ale ionilor micelei.

Capacitatea de solubilizare a micelelor coloizilor electrolitici depinde de temperatură, de natura grupării hidrofile a moleculei, de constituţia sa şi de numărul de ioni şi molecule din micelă.

E k w a l l şi colaboratorii [10—16], în urma cercetărilor efectuate asupra săpunurilor cu adaos de acizi graşi şi diferiţi alcooli, ajung la concluzia că prin solubilizarea alcoolului în săpun se formează micele mixte de săpun — alcool. Astfel, greutatea şi volumul micelelor creşte, producîndu-se totodată o împachetare mai densă datorită legăturilor de H care se formează între grupele OH ale moleculelor de alcool şi carboxilii ionilor de săpun. Creşterea viscozităţii soluţiilor de săpun cu diferite lungimi de catenă la adăugarea alcoolilor [17—22] a fost interpretată, de asemenea, pe baza formării micelelor mixte alcool — săpun.

Se subliniază faptul că alcoolii miscibili cu apa, care posedă pînă la trei atomi de carbon în moleculă, nu se solubilizează, sau se solubilizează în măsură foarte mică în micelele de săpun; adaosul lor are drept efect scăderea gradului de agregare al micelelor [22].

Solubilizarea alcoolilor creşte cu lungimea catenei hidrocarbonate şi cu adaosul concomitent de hidrocarbură.

Adaosul de electrolit la soluţiile coloizilor electrolitici de asociaţie provoacă o creştere a solubilizării hidrocarburilor [23, 24] şi o scădere a cantităţii solubilizate de compus polar [2, 23].

Explicaţia dată de K l e v e n s este următoarea: adaosul electroliţilor reduce energia de repulsie a ionilor, şi astfel micela va creşte; totodată, cu creşterea concentraţiei electrolitului se reduce grosimea atmosferei ionice din jurul fiecărui ion de coloid electrolitic. Astfel, se schimbă curbura micelei, rezultînd o micelă mai mare, dar mai compactă. În consecinţă, volumul disponibil pentru solubilizarea compuşilor polari scade, iar cel pentru solubilizarea hidrocarburilor creşte. De asemenea, s-a pus în evidenţă faptul că structura şi mărimea micelelor de săpun, la adăugarea unui agent liofilizant în prezenţa electrolitului (agentul liofobizant), diferă de cele în absenţa lui [25, 26].

Cunoaşterea rezultatelor la care s-a ajuns în domeniul structurii micelelor de săpun sub influenţa diferiţilor factori externi, a influenţei electroliţilor asupra structurii şi proprităţilor fizico-chimice ale soluţiilor coloidale, a fenomenului de solubilizare este absolut necesară în rezolvarea unor probleme din diferite ramuri industriale, medicină, farmacie etc.

O aplicare concludentă o constituie o cît mai bună separare a nesaponificabilului 1 şi 2 din soluţia de săpun, fază intermediară în procesul de sinteză a acizilor graşi obţinuţi prin oxidarea parafinei.

S-a constatat că gradul de separare al produşilor nesaponificabili creşte cu diluarea soluţiei [27]. S-au găsit condiţiile optime pentru eliminarea nesaponificabilului, variind raportul componenţilor sistemului săpun — nesaponificabil — apă, şi anume la un raport al componenţilor de 29: 52: 19 eliminarea nesaponificabilului este de 30%, iar la raportul 21: 37: 42 eliminarea nesaponificabilului este de 61%. Desigur, în această separare un rol important îl joacă scăderea capacităţii de solubilizare a săpunului cu micşorarea concentraţiei sale, probabil prin schimbarea structurii şi formei micelelor.

O altă metodă de separare a nesaponificabilului, recomandată ca superioară utilizării acizilor minerali pentru scindarea săpunului la acizi graşi, se bazează pe descompunerea săpunului de sodiu cu CO_2 sub presiune (40—50 atm, la temperatura ambiantă), cu soluţie de săpun 5% [28].

În acest mod, nesaponificabilii se concentrează în fracţiunea care conţine compuşi cu greutate moleculară mare; Na_2CO_3 şi CO_2 se reciclează. O metodă care are drept scop separarea nesaponificabilului, în special a alcoolilor, de săpun, utilizează acţiunea electrolitului, şi anume un exces de NaOH, urmată de centrifugarea porţiunii nesaponificate [29].

Cercetătorii sovietici recomandă izolarea acizilor graşi sintetici de nesaponificabili, prin metoda extrac-

ției cu solvenți organici: acetonă [30, 31] sau acetonă — benzen într-un anumit raport [32]. În cazul îndepărtării materiilor nesaponificabile prin tratament termic, randamentul și compoziția acizilor grași depind de excesul de alcalii, de temperatură și de durata de menținere a produsului la temperatură mare [33].

Scopul lucrării de față a fost micșorarea solubilizării nesaponificabilului în săpunul format din acizi grași sintetici. Tehnologia de obținere a acestora se bazează pe oxidarea parafinei, saponificarea cu o soluție de NaOH 30—40%, separarea mecanică a nesaponificabilului (parafină și un mic procent de alcooli) (nes. I) și apoi separarea restului de nesaponificabili (nes. II) prin tratament termic și detentă într-un cuptor tubular la 380—400°C. Săpunul anhidru astfel separat de nesaponificabili se dizolvă în apă, pînă la 25—30% concentrație și se pun în libertate acizii grași bruți prin scindare cu acid sulfuric concentrat.

Nesaponificabilul este constituit din alcoli (circa 30%) parafină, esteri etc. El se găsește în mare parte solubilizat în micelele de săpun, de concentrație circa 50% materii grase, formînd micele mixte de alcool — săpun și săpun — alcool — parafină, sub forma indicată.

În aceste condiții, se pune problema găsirii metodelor care ar putea micșora solubilizarea, în special a alcoolilor, în micelele de săpun, realizînd astfel o mărire a productivității cuptorului de tratament termic.

Cercetările autorilor s-au îndreptat spre studierea posibilităților de micșorare a solubilizării nesaponificabilului pe două căi, și anume: diluare și adaos de electroliți. Investigațiile s-au efectuat pe probele de săpun brut sintetic, săpun obținut după separarea nesaponificabilului I.

Proba *1* a avut o concentrație de circa 55% materii grase, alcalinitate liberă = 0,4% și indice de aciditate după scindare I = 81 mg KOH/g. Pe această probă s-au făcut primele cercetări pentru micșorarea solubilizării nesaponificabilului, în primul rînd prin diluare de la concentrația de 55 la 25 și 15%.

După separarea restului de nesaponificabil din stratul superior s-a făcut analiza stratului inferior care conține soluția de săpun + nesaponificabilul înglobat, și anume s-au determinat alcalinitatea, concentrația și indicele de aciditate.

Metodele de analiză aplicată sînt cele curente, și anume:

— alcalinitatea liberă după STAS nr. 194—69, fascicul 6;

— indicele de aciditate după STAS nr. 145—57, pozițiile 2, 4, 1;

— concentrația după o metodă internă.

În al doilea rînd, s-a studiat efectul diferiților electroliți adăugați: NaCl, Na_2CO_3, Na_2SO_4, Na_3PO_4 și a amestecurilor de Na_2CO_3 și Na_2SO_4 asupra separării nesaponificabilului din soluția de săpun brut de diferite concentrații.

Metoda de lucru aplicată a fost următoarea:

Se cîntăresc circa 50 g săpun brut, la care se adaugă cantitatea necesară de apă de la robinet, pentru obținerea concentrației de 25%, respectiv 15%. Se adaugă apoi cantitatea calculată de electrolit și se încălzește, agitînd din cînd în cînd, pînă la fierbere. Se lasă să fiarbă 1—2 min, după care se îndepărtează flacăra și soluția se ține în repaos, la temperatura camerei, circa 5—7 min. Se observă apariția a două straturi net delimitate, și anume stratul inferior, care conține săpunul, și stratul superior, mult mai îngust, de nesaponificabil. Se analizează stratul inferior determinînd alcalinitatea, concentrația și indicele de aciditate după scindare, care, de fapt, pune în evidență eficacitatea îndepărtării nesaponificabilului din soluție.

În tabelele 1 și 2 sînt prezentate rezultatele obținute pentru săpunul brut proba *1*, nediluat și diluat la 25 și 15%, în absența și în prezența electroliților.

Tabela 1

INFLUENȚA DILUȚIEI ASUPRA MICȘORĂRII SOLUBILIZĂRII NESAPONIFICABILULUI

Nr. crt. al probei	Concentrația în materii grase, %, gr.	Alcalinitatea liberă, %, gr.	I, mg KOH/g
1	55,4	0,4	81
2	25	0,15	88
3	15	0,1	118

Analizînd valorile indicilor de aciditate, se constată că pentru fiecare electrolit există un anumit domeniu de concentrație, care are efectul cel mai puternic asupra scăderii solubilizării nesaponificabilului în micelele de săpun, domeniu situat între 2 și 4% electrolit. În ceea ce privește eficacitatea electroliților asupra separării nesaponificabilului din soluția de săpun cu 25% materii grase, ea crește în ordinea:

$$NaCl < Na_3PO_4 < Na_2HPO_4 < Na_2CO_3 \approx$$
$$\approx Na_2SO_4 < NaH_2PO_4.$$

Diluarea la o concentrație de 15% are ca efect o scădere sensibilă a solubilizării nesaponificabilului (indicele de aciditate crește cu circa 37 mg KOH/g probă), în schimb eficacitatea electroliților încercați nu este mai mare decît în soluția de concentrație 25% materii grase.

S-a urmărit apoi efectul amestecurilor de Na_2CO_3 și Na_2SO_4 în diferite raporturi, presupunînd că ele ar putea avea un efect sinergetic pozitiv asupra micșorării solubilizării nesaponificabilului. Din rezultatele prezente în tabela 3, se observă că ele nu au fost cele scontate, efectul s-a dovedit a fi negativ.

Deși diluția optimă la care electrolitul are eficacitate maximă este de 25%, necesitățile producției impun o concentrație cît mai apropiată de concentrația săpunului brut (50—55% materii grase).

În acest scop, la săpunul brut (55% materii grase și diluat la 45%) s-au adăugat electrolitii: Na_2CO_3, $CaCl_2$, NaH_2PO_4 și NaCl. Rezultatele indicate în tabela 4 * arată că efectul electroliților cercetați crește în ordinea:

$$NaCl < NaH_2PO_4 < CaCl_2 < Na_2CO_3$$

* Valorile corespunzătoare la adăugarea NaCl nu apar în tabelă, deoarece viscozitatea este foarte mult mărită și nu se produce separarea.

Tabela 2

INFLUENȚA ELECTROLIȚILOR ASUPRA MICȘORĂRII SOLUBILIZĂRII NESAPONIFICABILULUI

Nr. crt. al probei	Electrolitul adăugat	Concentrația în electrolit, %, gr.	Concentrația în materii grase	Alcalinitate liberă, %, gr.	I, mgKOH/g
1	—	—	55,4	0,4	81
2	—	—	25	0,15	88
3	NaCl	0,5	25	0,15	89
4	NaCl	1	25	0,15	89
5	NaCl	1,5	25	0,15	94
6	NaCl	2	2	0,15	83
7	NaCl	3	2	0,15	94
8	NaCl	5	25	0,15	86
9	NaCl	10	25	0,15	85
10	Na	15	25	0,15	79
11	Na_2CO_3	0,5	25	0,15	94
12	Na_2CO_3	1	25	0,15	92
13	Na_2CO_3	2	25	0,15	94
14	Na_2CO_3	3	25	0,15	116
15	Na_2CO_3	4	25	0,15	110
16	Na_2CO_3	5	25	0,15	92
17	Na_2CO_3	10	25	0,15	87
18	Na_2SO_4	4	25	0,15	*117*
19	Na_3PO_4	0,5	25	0,15	93
20	Na_3PO_4	1	25	0,15	100
21	Na_3PO_4	2	25	0,15	95
22	Na_3PO_4	3	25	0,15	105
23	Na_3PO_4	4	25	0,15	96
24	Na_3PO_4	5	25	0,15	93
25	Na_3PO_4	10	25	0,15	89
26	Na_2HPO_4	0,5	25	0,15	107
27	Na_2HPO_4	1	25	0,15	111
28	Na_2HPO_4	2	25	0,15	104
29	Na_2HPO_4	3	25	0,15	*114*
30	Na_2HPO_4	4	25	0,15	101
31	Na_2HPO_4	5	25	0,15	107
32	Na_2HPO_4	10	25	0,15	109
33	NaH_2PO_4	0,5	25	0,15	110
34	NaH_2PO_4	1	25	0,15	*121*
35	NaH_2PO_4	2	25	0,15	*125*
36	NaH_2PO_4	3	25	0,15	107
37	NaH_2PO_4	4	25	0,15	108
38	NaH_2PO_4	5	25	0,15	105
39	NaH_2PO_4	10	25	0,15	98
40	—	—	15	0,1	118
41	Na_2SO_4	4	15	0,1	117
42	Na_2CO_3	3	15	0,1	112
43	Na_2CO_3	4	15	0,1	113

Tabela 3

EFECTUL AMESTECULUI DE ELECTROLIȚI ASUPRA MICȘORĂRII SOLUBILIZĂRII NESAPONIFICABILULUI

Nr. crt. al probei	Electrolitului adăugat	Concentrația electrolitului, %, gr.	Concentrația în materii grase, %, gr.	Alcalinitate liberă, %, gr.	I mgKOH/g
1	Na_2CO_3 — Na_2SO_4 1:1	1	25	0,15	100
2	1:1	2	25	0,15	87
3	1:1	3	25	0,15	82
4	1:1	4	25	0,15	79
5	1:1	5	25	0,15	83
6	1:1	10	25	0,15	76
	Na_2CO_3 : Na_2SO_4				
7	2:1	0,5	25	0,15	90
8	2:1	1	25	0,15	85
9	2:1	2	25	0,15	94
10	2:1	3	25	0,15	81
11	2:1	4	25	0,15	77

Conform ipotezelor enunțate, în cazul soluțiilor concentrate de săpun, micelele sînt mai mari și au o structură diferită, ceea ce duce la creșterea solubilizării micelare. Din acest motiv, cercetările s-au continuat pe aceeași probă (II) de săpun brut, diluat însă

Tabela 4

INFLUENȚA ELECTROLIȚILOR ASUPRA MICȘORĂRII SOLUBILIZĂRII NESAPONIFICABILULUI

Nr. crt. al probei	Electrolitul adăugat	Concentrația în electrolit, %, gr.	Concentrația în materii grase, %, gr.	Alcalinitatea liberă, %, gr.	I mgKOH/g
1	—	—	55	0,97	87,5
2	$CaCl_2$	0,5	55	0,97	87
3	$CaCl_2$	1	55	0,97	91
4	$CaCl_2$	2	55	0,97	104
5	$CaCl_2$	3	55	0,97	108
6	$CaCl_2$	4	55	0,97	90
7	$CaCl_2$	5	55	0,97	97
8	$CaCl_2$	6	55	0,97	91
9	$CaCl_2$	8	55	0,97	93
10	$CaCl_2$	10	55	0,97	101
11	Na_2CO_3	0,5	55	0,97	88
12	Na_2CO_3	1	55	0,97	92
13	Na_2CO_3	1,5	55	0,97	92
14	Na_2CO_3	2	55	0,97	105
15	Na_2CO_3	3	55	0,97	101
16	NaH_2PO_4	0,5	55	0,97	91
17	NaH_2PO_4	1	55	0,97	91
18	NaH_2PO_4	2	55	0,97	90
19	NaH_2PO_4	3	55	0,97	88
20	NaH_2PO_4	4	55	0,97	89
21	NaH_2PO_4	5	55	0,97	90
22	—	—	45	0,6	96
23	$CaCl_2$	0,5	45	0,6	89
24	$CaCl_2$	1	45	0,6	95
25	$CaCl_2$	2	45	0,6	98
26	$CaCl_2$	3	45	0,6	103
27	Na_2CO_3	3	45	0,6	94
28	Na_2CO_3	—	40	0,81	98
29	$CaCl_2$	0,5	40	0,81	115
30	$CaCl_2$	1	40	0,81	108
31	$CaCl_2$	2	40	0,81	112
32	$CaCl_2$	3	40	0,81	117
33	$CaCl_2$	4	40	0,81	113
34	$CaCl_2$	5	40	0,81	113
35	$CaCl_2$	6	40	0,81	124
36	$CaCl_2$	8	40	0,81	128
37	$CaCl_2$	10	40	0,81	134
38	Na_2CO_3	0,5	40	0,81	108
39	Na_2CO_3	1	40	0,81	111
40	Na_2CO_3	2	40	0,81	117
41	Na_2CO_3	3	40	0,81	110
42	Na_2CO_3	4	40	0,81	102
43	Na_2CO_3	5	40	0,81	113
44	Na_2CO_3	6	40	0,81	100
45	Na_2CO_3	8	40	0,81	90
46	$CaCl_2 + Na_2CO_3$	0,5+2	40	0,81	95
47	$CaCl_2 + Na_2CO_3$	1+1	40	0,81	86
48	$CaCl_2 + Na_2CO_3$	1+2	40	0,81	91
49	$CaCl_2 + Na_2CO_3$	2+1	40	0,81	94
50	$CaCl_2 + Na_2CO_3$	0,5+1	40	0,81	91
51	NaH_2PO_4	1	40	0,81	103
52	NaH_2PO_4	2	40	0,81	100

la 40%. În tabela 5 sînt prezentate rezultatele obținute. Se remarcă efectul puternic pe care îl are $CaCl_2$ asupra separării nesaponificabilului, în special în concentrații mari (8—10%). Cu toate rezultatele bune, $CaCl_2$ prezintă dezavantajul formării săpunului de

calciu, hidrofob, care este scos din soluția apoasă și astfel, nu oarecare procent de săpun, se separă în nesaponificabilul din stratul superior.

Tabela 5

EFECTUL ADAOSULUI DE Na_2CO_3 ÎNAINTE DE ÎNDEPĂRTAREA NESAPONIFICABILULUI

Nr. crt. al probei	Concentr. NaOH, % gr.	Concentr. Na_2CO_3, % gr.	Alcalinitate liberă, % gr.	Concentr. în materii grase, % gr.	I, mgKOH/g
1	85	15	0,08	39	111
2	100	—	0,08	46	121
3	100	2	0,08	43	123
4	100	2	0,08	42	123
5	100	2	0,08	37	125

Pe de altă parte, deoarece pentru o separare bună trebuie utilizată o concentrație mare de $CaCl_2$, este împiedicată reciclarea restului de nesaponificabil în condiții bune. Comparînd rezultatele obținute pentru ceilalți electroliți, se constată că Na_2CO_3 este electrolitul cel mai potrivit. Un adaos de 2% Na_2CO_3 mărește indicele de aciditate a soluției de săpun de concentrație 40% în materii grase cu aproximativ 30 mgKOH/g, comparativ cu cel al săpunului brut de concentrație 55% materii grase.

Avînd în vedere faptul că Na_2CO_3 nu prezintă dezavantaje din punctul de vedere al reciclării și este un produs convenabil din punct de vedere economic, autorii și-au propus să extindă cercetările asupra lui. S-a adăugat Na_2CO_3 la saponificarea paroxului (parafină oxidată) *, dar, după cum se observă din examinarea datelor înscrise în tabela 5, nu s-au obținut rezultate satisfăcătoare. Indicele de aciditate al săpunului a crescut numai cu 4 mg KOH/g. Metoda adăugării electrolitului după îndepărtarea nesaponificabilului rămîne cea mai indicată.

Influența adaosului de electrolit asupra indicelui de aciditate înainte de separarea nesaponificabilului se poate explica prin acțiunea antagonistă pe care o au electroliții asupra compușilor nepolari (în cazul de față, nesaponificabilul) și polari (restul de nesaponificabil), adică de mărire a solubilizării hidrocarburilor în micelă, dar de micșorare a solubilizării alcoolilor. Din acest motiv, problema se complică atunci cînd există în sistem și o cantitate mare de parafină. Este necesar ca mai întîi ea să fie îndepărtată și apoi să se adauge Na_2CO_3. Avînd în vedere că solubilizarea restului de nesaponificabil constă, în special, în solubilizarea alcoolilor, aceștia sînt îndepărtați din săpun o dată cu separarea nesaponificabilului, prin acțiunea electrolitului. Se remarcă totodată (tabela 6) că acțiunea Na_2CO_3 este mai puternică în soluție mai diluată (circa 37—40% materii grase).

Cu alte cuvinte, eficiența Na_2CO_3 este cu atît mai mare cu cît este mai mic indicele de aciditate

* S-a adăugat Na_2CO_3 concomitent cu soluția de NaOH, mai întîi în proporție de 85% NaOH și 15% Na_2CO_3, iar apoi, la cantitatea echivalentă calculată de NaOH, un exces de 2%.

Tabela 6

EFECTUL ADAOSULUI DE Na_2CO_3 DUPĂ ÎNDEPĂRTAREA NESAPONIFICABILULUI

Nr. crt. al probei	Concentrație Na_2CO_3, % gr.	Concentrația în materii grase, % gr.	Alcalinitate liberă, % gr.	I, mgKOH/g	Timp de separare a nesaponificabilului—90°C
1	—	43	0,11	105	—
2	—	43	0,10	104	2 ore
3	—	37	0,08	110	2 ore
4	2	37	0,08	120	2 ore
5	2	43	0,10	115	2 ore

inițial al săpunului scindat. Acest fapt este foarte important dacă se ține seama că majoritatea probelor obținute în producție au un indice de aciditate sub 90 mg KOH/g.

Concluzii

Cercetînd posibilitățile de micșorare a solubilizării nesaponificabilului în micelele de săpun ale acizilor grași sintetici, s-a ajuns la următoarele concluzii:

1) există o strînsă corelare între concentrația săpunului și solubilizare;

2) diluarea soluției de săpun are un efect pozitiv asupra micșorării solubilizării nesaponificabilului;

3) adaosul de electroliți favorizează procesul de micșorare a solubilizării nesaponificabilului în micelele de săpun. Dintre electroliții cercetați, cel mai indicat din punct de vedere economic și tehnologic este Na_2CO_3, în concentrația de 2%. Adăugarea lui la un săpun cu circa 40% materii grase produce o micșorare apreciabilă a solubilizării nesaponificabilului în micele, și anume: indicele de aciditate al săpunului scindat rezultat după separare se mărește cu 20—30 mg KOH/g.

Bibliografie

1. Lawrence, A. S. C. În: Trans. Faraday Soc. **33**, 1937, p. 815, ref. Discuss. Faraday Soc, **18**, 1954, p. 239.
2. Klevens, H. B. În: J. Am. Chem. Soc. **72**, 1950, p. 3780, **72**, 1950, p. 3581; **74**, 1952, p. 4624.
3. Harkins, W. D. și Oppenheimer, H. În: J. Chem. Phys. **16**, 1948, p. 1000.
4. Mattoon, R. W., Stearns, R. J. și Harkins, W. D. În: J. Chem. Phys. **15**, 1947, p. 209; **16**, 1948, p. 644.
5. Ooshika, Y. În: J. Colloid Sci, **9**, 1954, p. 254.
6. Vinogradov, G. V. În: Uspekhi Khim. **20**, 1951, p. 533.
7. Ticurina, N. N., Markina, Z. N. și Chirova, P. A. În: Kolloid. Zhur **30**, 1968, p. 443.
8. Hyde, A. J. și Stevenson, D. M. În: Kolloid-Z. Z. Polym. **232**, 1969, p. 797.
9. Chinnikova, A., Markina, Z. și Rebinder, P. A. În: Kolloid Zhur. **32**, 1970, p. 288.
10. Per Ekwall, În: Kolloid — Z, **80**, 1937, p. 77.
11. Per Ekwall și Aminoff, C. F. În: Acta Chem. Scand. **10**, 1956, p. 237.
12. Per Ekwall, Danielsson, J. și Mandel, L. În: Kolloid — Z. **169**, 1960, p. 113.
13. Per Ekwall, și Passinen, K. În: Acta Chem. Schand. **9**, 1955, p. 1438.
14. Per Ekwall, Salonen, M., Krokfors, I. și Danielsson, J. În: Acta Chem. Scand. **10**, 1956, p. 1146.
15. Per Ekwall, Söderberg, O. și Danielsson, J. În: Acta Chem. Scand. 10, 1956, p. 227.
16. Passinen, K. și Per Ekwall, În: Acta Chem. Scand. **9**, 1955, p. 1450. **10**, 1956, p. 215, 1215, 1228.
17. Markina, Z. N. și Rebinder, R. A. În: Doklady Akad. Nauk, SSSR, **109**, 1956, p. 1156.
18. Bose, A. N. În: J. Indian Chem. Soc. **30**, 1953, p. 496; Z. Phys. Chem. **204**, 1955, p. 16.
19. Bose, A. N. și Misra, J. În: Kolloid — Z, **133**, 1953, p. 108, **163**, 1959, p. 22.

20. Dervichian, D. G. şi Lachamp, F. În: Bull. Soc. Chim. **12**, 1945, p. 189.
21. Desalbres, M. L. În: Bull. Soc. Chim. **1—2**, 1950, p. 26.
22. Angelescu, E. şi Radu, M. În: Revue Roum. Chim. **12**, 1967, p. 1359.
23. Richard, R. H. şi McBain, J. W. În: J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1948, p. 1338.
24. Stearns, R. S., Oppenheimer, H. şi Harkins, W. D. În: J. Chem. Phys. **15**, 1947, p. 456.
25. Angelescu, E. şi Radu, M. În: Studii şi Cercetări de Chimie Acad. R.P.R. **9**, 1961, p. 603.
26. Angelescu, E. şi Radu, M. În: Rev. Roumaine Chim, **11**, 1966, p. 113.
27. Igonin, P. G. şi Svitkin, V. V. În: Khim. Tekhnol. Topliv Masel, **7**, nr. 2, 1962, p. 29.
28. Man'kovskaya, N. K. Neftekhim. Akad. Nauk, Ukr. — SSR, Inst. Khim. Visokomolekul. Soedin, 1964, p. 87.
29. Man'kovskaya, N. K. Veselov, V. V. şi Pedayas, V. M., Tr. Nauchn. Issled. Inst. Sintetch. Zhirozaminitelei i Moyoushchikh. Sredst. **2**, 1961, p. 50.
30. * * * USSR **202**, 108, C. CO7c, sep. 14, 1967, appl. june, 20, 1966.
31. Pashenko, M. A. şi Shklyaruk, E. A. În: Tr. Grozn. Neft. Nauk. Issled Inst. nr. 23, 1967, p. 159.
32. Igonin, P. G., Dovdnova, V. S. Svitkin, V, V. şi Vinogradova, G. I. În: Khim. Tekhnol. Topl. Masel **14**, nr. 4, 1969, p. 50.
33. Roganin, F. În: Neftеprerab. Neftekhim, **3**, 1970, p. 32.

ŞTIRI DIN INTREPRINDERILE INDUSTRIEI CHIMICE

PERSPECTIVE ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ ROMÂNEASCĂ DE SINTEZĂ FINĂ ŞI MIC TONAJ

În actuala etapă de dezvoltare a chimiei româneşti un accent deosebit se pune pe realizarea unui spectru larg de produse de sinteză fină şi mic tonaj. Pentru aceasta în anii 1970 şi 1971 s-au elaborat studii pentru dezvoltarea industriei de medicamente, pentru valorificarea superioară a plantelor medicinale, dezvoltarea producţiei de reactivi, coloranţi, produse cosmetice etc. În 1975 comparativ cu 1970 se preconizează următoarele creşteri: medicamente 47%, coloranţi şi pigmenţi organici 28%, produse chimice auxiliare şi de mic tonaj 165%, cosmetice 45%, reactivi 23%.

Principalele grupe de medicamente prevăzute pentru asimilare contribuie la mărirea numărului de antibiotice de sinteză cu spectru larg de acţiune, a produselor cardiotonice şi cardiovasculare, antireumatice, neuroleptice, tranchilizante.

În domeniul coloranţilor efortul se îndreaptă spre asimilarea coloranţilor de dispersie pentru fibre poliesterice, poliamidice, acetat şi triacetat, a coloranţilor bazici speciali destinaţi vopsirii fibrelor poliacrilonitrilice. Prin cooperare cu alte ţări vor fi realizaţi coloranţi complecşi, coloranţi de cadă pigmenţi pentru imprimare textilă, coloranţi de dispersie. Cercetările în acest domeniu sînt îndreptate spre realizarea unor produse cum sînt: coloranţii de sulf, pigmenţii organici pentru lacuri şi vopsele, coloranţi acizi cu rezistenţe superioare, coloranţi direct rezistenţi etc.

În perioada actuală se urmăreşte realizarea catalizatorilor pentru hidrofinarea motorinelor şi a distilatelor petroliere, a catalizatorilor polimetalici pentru reformare a fracţiunilor petroliere şi a celor pentru hidrotratarea uleiurilor. Programul de asimilare cuprinde, de asemenea, realizarea catalizatorilor pentru sinteza clorurii de vinil prin oxiclorurarea etenei, catalizatori pentru sinteza acrilonitrilului, a N-metilpolidonei pentru oxihidrogenarea butenelor, pentru sinteza metanolului, a formaldehidei etc. Pentru industria electrotehnică şi industria frigotehnică se vor realiza diferite sortimente, de copolimeri ABS (acrilonitril butan stiren) cu proprietăţi speciale adecvate pieselor ce urmează a fi realizate cum sînt casetele de radio şi televizor. Gama acestor produse va fi completată cu policarbonaţi mase plastice cu bună rezistenţă termică şi mecanică, copolimeri etilenă — propilenă, diverse sortimente de poliamidă ş.a. utilizate în construcţia de maşini, în electrotehnică şi tehnica de calcul.

În actualul cincinal se va începe fabricarea vulcacitelor şi antioxidanţilor pentru cauciuc, se va extinde fabricaţia de stabilizatori pentru mase plastice, producţia de peroxizi organici, acid boric şi borax pentru industria electronică şi industria sticlăriei.

Din grupa produselor destinate industriei electronice se vor cerceta şi industrializa produsele: tricloretilena, acetona, alcool propilic, xilen, acid azotic, alcool metilic, benzen, alcool etilic etc. Pentru satisfacerea cerinţelor interne de reactivi din diverse clase pînă la finele anului 1975 se vor cerceta peste 100 de sortimente noi, urmărindu-se realizarea în industrie anual a 15—20 noi sortimente.

AZOT IV — O NOUĂ INSTALAŢIE LA COMBINATUL DE LA PIATRA NEAMŢ

Colectivul Combinatului de îngrăşăminte azotoase — Piatra Neamţ a realizat sarcinile de plan pe anul 1971 cu o lună înainte de finele anului şi a trecut la realizarea obiectivelor pe anul 1972. Principalele obiective sînt: Asigurarea punerii în funcţiune a noii instalaţii AZOT şi diversificarea producţiei prin asimilarea tehnologiei de fabricare a nitrocalcarului.

Prin punerea în funcţiune a obiectivului AZOT se va îmbunătăţi substanţial nivelul productivităţii muncii şi rentabilitatea în combinat. Adaptarea instalaţiei de azotat de aluminiu pentru fabricarea nitrocalcarului va influenţa pozitiv producţia globală şi producţia marfă, productivitatea muncii, cheltuiala la 1 000 lei producţie marfă, rentabilitatea ş.a.

CONCEPŢIA ŞI CERCETAREA ÎN SPRIJINUL PRODUCŢIEI

Munca de concepţie a specialiştilor Grupului industrial de petrochimie Ploieşti, s-a materializat într-o serie de realizări importante. Printre acestea se numără valorificarea reziduurilor, în vederea folosirii cît mai eficiente a resurselor interne de materii prime. Pe această cale a fost elaborat un proces tehnologic de separare şi purificare a paracumilfenolului din reziduurile fenolice. Folosirea acestui produs va aduce o eficienţă anuală de peste 10 mil. lei.

Activitatea de concepţie şi cercetare a înlesnit perfecţionarea tehnologiilor de fabricare a unor produse cum sînt: butilglicolii, folii polietilenă gri şi antistatizată, procesul de izolare a cablurilor electrice cu polietilenă ignifugată. Aceste preocupări s-au soldat cu obţinerea a 4 brevete de invenţie a căror valoare este demonstrată de interesul mare manifestat pentru ele de clienţi din ţară şi străinătate.

SE DEZVOLTĂ PLATFORMA CHIMICĂ DE LA RÎMNICU VÎLCEA

În perioada 1971—1975 producţia globală a Grupului industrial de petrochimie — Rm. Vîlcea să crească de 4,7 ori faţă de nivelul anului 1971. Raportat la volumul realizat pe ţară, ponderea cîtorva sortimente fabricate aici va atinge: 65% din producţia ţării de sodă calcinată, 81% sodă caustică, 100% octanol, 70% policlorură de vinil. O asemenea creştere a producţiei va contribui la sporirea eficienţei economice, beneficiile anuale fiind în 1975 de zece ori mai mari ca în 1970, iar cheltuielile pe fiecare 1 000 lei producţie vor fi mai mici cu 250 lei. În aceeaşi perioadă productivitatea muncii pe grupul industrial se va dubla, iar volumul exportului va fi de 5,5 ori mai mare.

Investiţiile planificate în cincinalul 1971—1975 pentru dezvoltarea platformei industriale de chimie Rîmnicu Vîlcea sînt de peste 2,5 ori mai mari decît în perioada 1966 — 1970. Dintre obiectivele ce urmează să intre în funcţiune amintim: o nouă uzină de sodă care va avea o capacitate egală cu cea a uzinei actuale; o nouă fabrică de produse clorosodice care va fi de 2,1 ori mai mare decît cea actuală; o instalaţie de policlorură de vinil care va produce de 3,4 ori mai mult ca cea existentă; o instalaţie de alcooli — oxo care va produce de aproape 2 ori mai mult; o fabrică de produşi cloruraţi ş.a.

Tot în acest plan cincinal, la Rîmnicu Vîlcea se va realiza pentru prima dată

un mare grup complex de instalații semiindustriale care vor avea sarcina să verifice înainte de trecerea în producție industrială, cercetările de laborator.

Se vor construi, de asemenea, instalații complexe de mare capacitate pentru tratarea apelor reziduale și chimic-pure și pentru purificările de gaze reziduale.

DETERGENȚI ROMÂNEȘTI MEDALIAȚI

La concursul organizat la Bruxelles, cu ocazia împlinirii a 10 ani de activitate a Asociației internaționale „MONDE SELECTION" au participat 58 de țări cu peste 700 de produse.

Printre produsele premiate sînt și trei produse ale Fabricii de detergenți din Timișoara care au obținut următoarele distincții: — PERLAN 15 — medalia de argint; — DEVAL LUX — medalia de argint; — PERLAN ALB — medalia de bronz.

NOI OBIECTIVE ALE INDUSTRIEI CHIMICE ÎN CONSTRUCȚIE

În cadrul Grupului Industrial de petrochimie de la Brazi se construiesc într-un ritm intens noi și importante obiective ale industriei chimice. Printre ele se află cea de-a treia instalație de anhidridă ftalică. Pentru obținerea acestui produs, utilizat în fabricarea plastifianților și a rășinilor sintetice, noua instalație va folosi, ca materie primă, ortoxilenul, furnizat de rafinăria din cadrul aceluiași grup industrial.

Sînt avansate și lucrările de montaj la cea de a doua instalație de fabricare a dimetiltereftalatului, ca și lucrările pentru mărirea capacității de producție a fabricii de polietilenă.

Prin intrarea în circuitul economic a acestor instalații și a altora proiectate în 1975, Grupul industrial de petrochimie de la Brazi va realiza mai bine de jumătate din producția chimică a județului Prahova.

NOI TEHNOLOGII LA UZINA CHIMICĂ BORZEȘTI

În cadrul Uzinei chimice a Grupului Industrial de Petrochimie — Borzești a intrat în funcțiune o instalație de tetracloretan. Această instalație face parte dintr-o nouă tehnologie pentru fabricarea acidului monocloracetic, căreia îi aduce o îmbunătățire superior calitativă.

La aceeași uzină a fost pusă la punct o nouă tehnologie de fabricare a clorurii de aluminiu. Realizarea acestui catalizator, prin noul procedeu de lucru, exclude noxele.

DIVERSIFICAREA PRODUCȚIEI DE CERNELURI

Uzina Policolor — București produce o gamă largă de cerneluri poligrafice și cerneluri pentru ambalaje. Printre principalele produse se numără: Cerneala TIPO pentru tipar înalt, destinată tipăririi cărților școlare, albumelor de artă, ilustrațiilor; cernelurile negre și colorate, pentru rotativă; cernelurile pentru Ofset destinate lucrărilor pastel, reproducerilor de artă; cernelurile LITO care se aplică pe metal în industria alimentară și cea de jucării. În același timp s-a trecut la producerea cernelurilor rotoheliografice, monocrome și policrome, introducîndu-se în fabricație și cerneluri flexografice care se aplică pe suporți neabsorbanți, precum și cerneluri serigrafice destinate imprimării scalelor de radio, fiolelor din industria de medicamente etc. Toate aceste produse se caracterizează prin calitatea lor deosebită datorită specializării tehnologiilor de fabricație și stabilității proprietăților ce le au.

Recent în uzină a fost introdus sistemul POLINIX pentru cernelurile TIPO și OFSET prin care se realizează 10 culori de bază plus o nuanță de negru, și două de alb, prin combinarea cărora se obține o gamă de 600 de nuanțe. Aceasta a îmbunătățit considerabil calitatea produselor, inclusiv a lucrărilor realizate în tipografii.

În prezent se studiază obținerea unor cerneluri pentru condensatori, de emailuri pentru lăcuit interior ambalajele destinate industriei alimentare, cerneluri pentru saci din material plastic etc. Se fac înce cări pentru înlocuirea albastrului de rfier și a pigmentului organic galben cu produse indigene.

NOI FOTOSTIMULATORI PENTRU ZOOTEHNIE

La Fabrica de antibiotice din Iași se execută lucrări de construcții și montaj pentru dezvoltarea unor secții productive. Prin aceste lucrări se va realiza etapa a doua de dezvoltare a sectorului de biostimulatori obținuți prin biosinteză și destinați creșterii animalelor. Aici se vor realiza: BEVITEX, TETRAXIN și LIZINĂ, produse folosite în zootehnie (biostimulatori) pentru creșterea producției de carne, lapte și ouă.

O dată cu intrarea în funcțiune a acestei etape producția de biostimulatori a uzinei va crește de circa trei ori.

ARFO

Întreprinderea ARFO — Tîrgu Mureș, cu o activitate de peste 20 de ani, satisface în prezent 90% din întreg necesarul de hîrtie foto al țării, într-o varietate de oferte care se ridică pînă la 950 —1 000 de sortimente și tipodimenisuni.

Ultimul sortiment introdus pe piață, care poartă denumirea comercială de ARFOGEN, este apreciat pentru calitățile sensitometrice.

O nouă realizare a industriei românești în domeniul materialului fotosensibil poate fi socotită și producerea pînzei fotosensibile care permite redarea în relief a imaginilor de orice dimensiune utilizate îndeosebi la televiziune și teatre.

STAȚIE NOUĂ DE EPURARE BIOLOGICĂ A APELOR

La Uzina de fibre sintetice din Săvinești a intrat în funcțiune stația de epurare biologică a apelor reziduale. În principiu, tehnologia se bazează pe oxidarea cu nămol activ a apelor reziduale deversate de instalațiile industriale. Substanțele chimice toxice (acid cianhidric, acrilonitril etc.) sînt descompuse, în final rezultînd — prin acțiunea microorganismelor din nămol — bioxid de carbon și apă.

Emilia Mareş

CONCEPŢII ACTUALE ASUPRA STRUCTURII ŞI PROPRIETĂŢILOR GELATINEI

După definiţia dată de farmacopeea americană „gelatina este un produs de hidroliză parţială a colagenului — constituentul principal al pielii, ţesuturilor conjunctive şi oaselor" [1].

Dificultăţile mari ce au existat şi mai există încă în domeniul cercetării structurii gelatinii se datoresc faptului că ea nu este o substanţă unitară, rezultatele obţinute de acelaşi experimentator putînd să varieze în limite destul de largi, în funcţie de o serie de factori. Astfel, gelatina obţinută din oase diferă de cea obţinută din piele, iar acestea, la rîndul lor, diferă de specia şi vîrsta animalului sacrificat, sexul şi chiar modul de hrănire a lui în timpul vieţii. La influenţele ce se atribuie diversităţii materiilor prime, se mai adaugă şi cele datorate diversităţii condiţiilor de lucru.

1. Compoziţia chimică

Gelatina constă dintr-un amestec heterogen de produse de hidroliză a colagenului [1, 2].

Compoziţia elementară a colagenului şi a gelatinei este redată în tabela 1, Hofmeister [3] şi Smith [4, 5].

Tabela 1

Compusul \ Compoziţia elementară	Carbon, %	Hidrogen, %	Azot, %	Oxigen, %
Colagen (după Hofmeister)	50,7	6,5	17,9	24,9
Gelatină (după Smith)	50,5	6,8	17,5	25,2

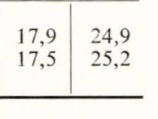
Din punct de vedere chimic, colagenul, care după cum se vede nu diferă esenţial de gelatină, este o proteină complexă, fibroasă, o macromoleculă constituită din α-aminoacizi şi iminoacizi.

Prin hidroliza acidă, bazică sau enzimatică a colagenului şi gelatinei, au fost puşi în libertate şi apoi izolaţi şi dozaţi prin cromatografie, 18 aminoacizi constituenţi. Rezultatele determinărilor diferă de la un autor la altul. În tabela 2 sînt redate cifrele cele mai probabile după Neumann, comparativ cu ale lui Neurath şi Baley. Aminoacizii sînt grupaţi după caracterul ionizabil al radicalilor R [5].

Din datele prezentate rezultă că glicocolul, prolina şi hidroxiprolina reprezintă la un loc două treimi din compoziţia colagenului, în timp ce restul aminoacizilor — cealaltă treime.

Tabela 2

CONŢINUTUL ÎN AMINOACIZI AL COLAGENULUI ŞI GELATINEI

Aminoacidul	R =	Compoziţia procentuală în colagen (după Neumann)	Compoziţia procentuală în gelatină (după Neurath şi Baley)
	a. *Nepolari*		
Glicocol	—H	27,2	26,9
Alanină	—CH_3	9,5	9,3
Valina	—$CH(CH_3)_2$	3,4	3,3
Leucină	—$CH_2CH(CH_3)_2$	5,6	3,4
Izoleucină	—$CH_2(C_2H_5)CH_3$		
Fenilalanină	—$CH_2—C_6H_5$	2,5	2,55
Prolină	—$CH_2—CH_2—CH_2$—	15,1	14,8
Metionină	—$CH_2—CH_2SCH_3$	0,8	0,9
	b. *Polar neionici*		
Serina	—CH_2OH	3,37	3,18
Treonină	—$CHOH—CH_3$	2,28	2,2
Hidroxiprolină	—$CH_2CHOH\ CH_2$	14,0	14,5
Tirozina	—$CH_2—C_6H_4—OH$	1,0	1,0
	c. *Cationici*		
Lizină	—$(CH_2)_4—NH_2$	4,47	4,6
Hidroxilizină	—$CH_2CHOHCH_2NH_2$	1,1	1,2
Arginină	—$(CH_2)_3NHC(NH_2)=NH$	8,59	8,55
Histidină			
	d. *Anionici*		
Acid asparagic	—CH_2COOH	6,3	6,7
Acid glutamic	—$(CH_2)_2COOH$	11,3	11,2

Este de remarcat, însă, faptul că, în afara aminoacizilor menţionaţi, în gelatină sînt întotdeauna prezente cantităţi foarte mici din anumiţi componenţi, cum ar fi: hidraţi de carbon, compuşi cu sulf, aldehide, acizi nucleici etc. O dată cu dezvoltarea chimiei fotografice, atenţia a fost reţinută de aceşti microconstituenţi, care joacă un rol deosebit de important în procesele fotografice, fapt pentru care li s-a şi atribuit numele de „impurităţi active" [5, 6, 7, 8,9].

2. Structura colagenului și a gelatinei

Au existat numeroase ipoteze în legătură cu această problemă. Simpla prezentare a macromoleculei ca un lanț de aminoacizi legați între ei prin legături covalente, peptidice —CO—NH— nu a putut da satisfacție multor observații experimentale.

Studiile efectuate cu raze X și microscopul electronic au adus o contribuție însemnată în elucidarea acestei structuri.

Colagenul dă un spectru de raze X diferit de al celorlalte proteine fibroase, avînd proiecția distanței dintre atomii ce se repetă, pe axa fibrei, egală cu 2,86 A°, unghiul de difracție mic și o structură de benzi, cu o periodicitate de 615 pînă la 640 A°, de-a lungul axei principale [2, 10]. De asemenea, în hidrolizatul acid al colagenului s-au putut identifica legături tripeptidice de tip glicină — prolină — hidroxiprolină [10].

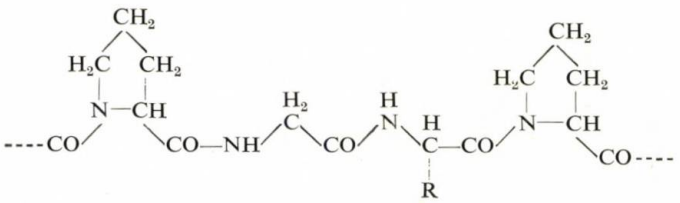
Bazîndu-se pe datele cu privire la compoziția procentuală a aminoacizilor, A s t b u r y și alții [5, 7, 8, 11, 12] au indicat o reprezentare schematică a lanțului polipeptidic de colagen, astfel:

$$—P—G—R—P—G—R—P—G—R—$$

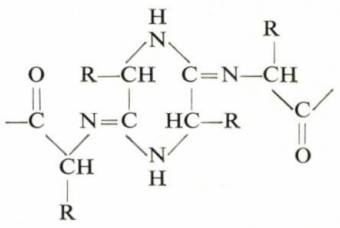
unde:

P reprezintă un rest de prolină sau hidroxiprolină;
G — un rest de glicocol;
R — un rest de alt aminoacid.

Conform acestei reprezentări, structura propriu-zisă a lanțului este în formă de zig-zag:



Pe de altă parte, Z e l i n s k i și S a d i k o v [5, 6, 7] au adus completări acestei teorii, în sensul că au admis că în macromolecula de colagen există și legături ciclice. Astfel, s-a ajuns la concluzia că lanțul polipeptidic este format din unități ce se repetă, conținînd 4—6 aminoacizi legați între ei prin legături peptidice —CO—NH— și o combinație ciclică, de tipul dicetopiperazidei. Legătura dintre aceste unități se realizează prin atomul de carbon al grupării carboxil al dicetopiperazidei și azotul grupei amino terminale a aminoacidului.



În ceea ce privește configurația stereochimică a lanțurilor polipeptidice, există, de asemenea, numeroase ipoteze [2, 5].

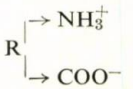
Concepția cea mai modernă este aceea a configurației elicoidale a lanțurilor. G r a s s m a n n, H i g h b e r g e r, S c h m i d t și H o d g e au emis teoria existenței unor fibre de monomeri în colagen, denumite tropocolageni. Aceștia constau din cîte trei lanțuri răsucite în formă de triplă elice și stabilizate intern prin punți de hidrogen între lanțurile vecine. Pe de altă parte, lanțurile sînt răsucite astfel, încît grupele polare sînt îndreptate spre exteriorul elicei, iar cele nepolare spre interior. Moleculele de tropocolagen au greutăți moleculare de ordinul a 350 000, un diametru de aproximativ 14 A° și o lungime de 3 000 Å. Monomerii sînt legați între ei cap la cap, natura forțelor de legătură nefiind încă elucidată.

3. Proprietățile gelatinei

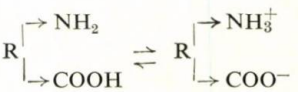
a. *Greutatea moleculară* este una dintre principalele caracteristici ale gelatinei. În literatură se dau valori foarte diferite cuprinse, după unii autori, între 600 și 400 000 unități de greutatea moleculară, în funcție de gradul de hidroliză pe care l-a suferit colagenul. Gelatinele comerciale cele mai puțin degradate au greutăți moleculare în jur de 60 000 [7]. Aceste date au fost obținute prin diferite metode, cum ar fi: dozarea grupelor terminale NH_2 și COOH ale lanțului polipeptidic, determinarea presiunii osmotice, determinarea tensiunii superficiale, difuziunea luminii [1].

b. *Punctul izoelectric.* Lanțul polipeptidic de colagen, respectiv de gelatină, este terminat la o extremitate cu o grupă acidă COOH și la cealaltă cu o grupă bazică NH_2. Prin urmare, colagenul, ca orice proteină, este un amfoter.

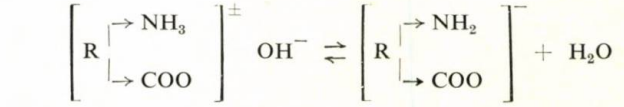
Conform celor arătate de B j e r u m și B r e d i g [5, 13] reprezentarea cea mai corectă a macromoleculei de proteină este aceea de amfiion:



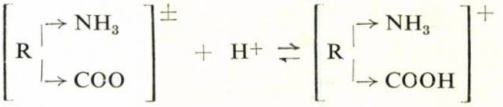
între molecula amfoteră și amfiion existînd o transformare reciprocă:



Amfiionul se comportă în mediu bazic ca acid:



iar în mediu acid ca o bază:



Se poate reprezenta grafic ionizarea grupelor acide și a grupelor bazice din gelatină în funcție de *p*H. În figura 1 sînt redate aceste curbe, care, după cum se

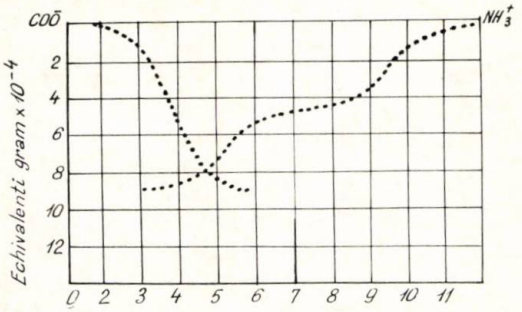


Fig. 1. Curbele de titrare a grupelor disociabile ale gelatinei.

observă, se întretaie într-un punct la o valoare a *p*H-ului egală cu 4,7. Acest punct reprezintă punctul izoelectric al gelatinei, care indică faptul că numărul sarcinilor pozitive este egal cu numărul sarcinilor negative.

Valoarea punctului izoelectric depinde de modul de preparare a gelatinei.

Astfel, pentru gelatinele preparate prin procedeul alcalin el se situează între limitele de *p*H = 4,7 — 5,2, iar pentru cele preparate prin procedeul acid, între limitele 8 și 9.

Punctul izoelectric este o caracteristică foarte importantă a gelatinei, deoarece majoritatea proprietăților ei fizice, solubilitatea, presiunea osmotică, gradul de umflare, viscozitatea, au valori minime la punctul izoelectric [1, 2, 7—9].

c. *Forma moleculelor de gelatină în soluție.* Forma definitivă a mocromoleculei de gelatină depinde de mediul polar în care se găsește. Astfel, în mediul acid are loc o puternică ionizare a grupelor bazice. Existînd în soluție un exces de sarcini pozitive, se nasc forțe de respingere intermoleculare, al căror rezultat este întinderea lanțului molecular. În mod similar, în mediul bazic are loc ionizarea grupelor acide, cu același rezultat final, respingerea sarcinilor de același semn și, deci, întinderea lanțului. La punctul izoelectric, unde există un număr egal de sarcini pozitive și negative, apar forțe de atracție intramoleculare și moleculele capătă o formă înfășurată sau, cum i se mai spune, „spirală — ghem". Aceste imagini sînt redate în figura 2, *a* și *b*, reprezentînd rezultatele obținute de P o u r a d i e r [1] la tratarea gelatinei cu săruri de crom.

d. *Viscozitatea soluțiilor de gelatină.* Dintre proprietățile fizice ale gelatinei, viscozitatea este unul dintre criteriile cele mai importante de apreciere a calității ei.

La concentrații sub 15% și la temperaturi de peste 38°C, soluțiile de gelatină se comportă ca lichide newtoniene, în timp ce la concentrații mai mari și temperaturi mai joase se comportă diferit în timp.

Dependența viscozității soluției de gelatină de temperatură a fost determinată de C r o o m e [10] prin relația:

$$\eta = \mathrm{Ae}\ k/T$$

unde:

η este viscozitate cinematică;
A — o funcție de concentrația soluției;
k — o constantă;
T — temperatura absolută.

Variația viscozității soluției de gelatină în funcție de *p*H este redată în figura 3.

Valoarea minimă a viscozității la punctul izoelectric este în perfectă concordanță cu contracția moleculelor, ca urmare a creșterii forțelor intramoleculare [1].

e. *Transformarea sol — gel.* Menținute la temperaturi scăzute, în jur de 0°C, dispersiile apoase de gelatină se transformă în geluri rigide. Aceasta are loc printr-o asociere a lanțurilor polipeptidice, cu formare de agregate moleculare. Transformarea sol — gel este pusă în evidență prin variația rotației optice specifice $[\alpha]_D$ de la o valoare de — 120° în stare de sol, la valori cuprinse între — 350 și — 400° în stare de gel.

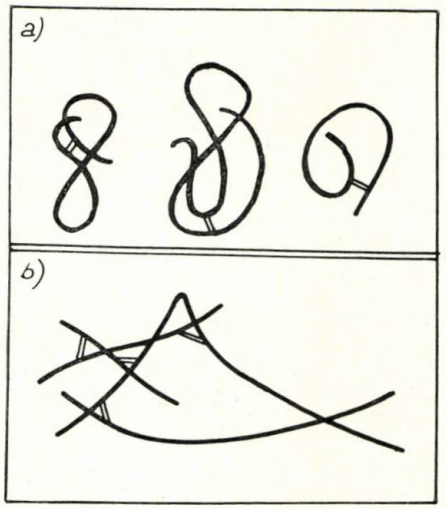


Fig. 2. Reprezentarea schematică a gelatinei tratate cu săruri de crom:
a — în punctul izoelectric; *b* — în mediu acid sau alcalin.

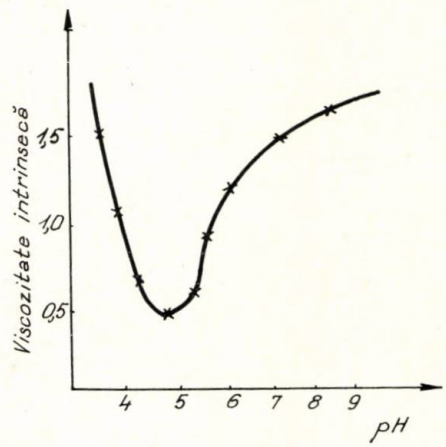


Fig. 3. Variația viscozității gelatinei în funcție de *p*H.

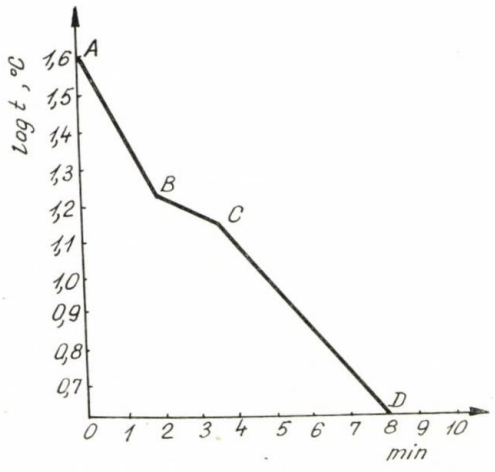


Fig. 4. Curba de răcire a gelatinei în transformarea sol-gel.

Răcirea rapidă a soluției de gelatină a fost studiată de C r o o m e [10], iar curba respectivă este redată în figura 4, unde:

A — *B* reprezintă răcirea în stare de soluție;

B — începutul gelifierii sau punctul de congelare;

B — *C* corespunde formării agregatelor moleculare;

C — *D* este curba de răcire a gelului rigid.

S-a constatat că punctul de congelare și viteza de transformare a soluției de gel sînt în funcție directă de viscozitatea soluției. Transformarea soluției în gel este reversibilă.

Concluzii

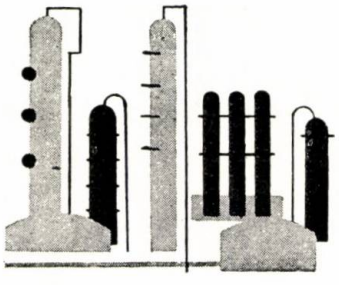
Proprietățile fizico-chimice și mecanice ale gelatinei depind de provenienta acesteia, adică de materia primă de la care s-a plecat, și de tratamentele suferite [1, 7, 9, 10, 13].

Din comparația tuturor rezultatelor obținute de diferiți autori, se poate trage concluzia că pentru orice gelatină există o anumită relație între greutatea moleculară și fiecare dintre proprietățile ei fizice și mecanice (viscozitate intrinsecă, temperatura de topire a gelului, punctul de congelare, rigiditatea gelului), valabilă numai pentru gelatina respectivă. Faptul că, în unele cazuri, rezultatele diferă între două gelatine avînd aceeași proveniență, aceeași greutate moleculară și același punct izoelectric demonstrează că în chimia gelatinei sînt încă multe necunoscute, care au fost neglijate pînă acum. Astfel se poate presupune că o oarecare influență o au compușii de tipul zaharurilor, ce însoțesc întotdeauna colagenul în proporție de cîteva unități la mie [7, 8].

Aceste considerații arată că, în timp ce cunoștințele noastre despre structura și chimia colagenului se aprofundează, mai apar încă multe dificultăți de interpretare, care se cer rezolvate prin continuarea cercetărilor.

Bibliografie

1. P o u r a d i e r, J. În: Chim Ind. **74**, nr. 4, 1955, p. 669–680.
2. G u s t a v s o n, K. H. The Chemistry and Reactivity of Collagen — Academic Press Inc. New York, 1956, p. 1–100.
3. H o f m e i s t e r, F. În: Z. phys. Chem. **2**, 1878, p. 229.
4. S m i t h, C. R. În: J. Am. Chem. Soc. **43**, 1921, p. 1 350.
5. Z e l i k m a n, V. L. și L e v i, S. M. — Making and Coating photographie Emulsions — The Focal Press, London and New York 1946, p. 35–60.
6. Z e l i n s k i, N. D. și S a d i k o v, V. S. În: Biochem **136**, nr. 2, 1923, p. 24; **139**, 1924, p. 326.
7. N i c o l a e, M. Fizico — chimia proceselor fotografice, Ed. Academiei, R. S. R. București, 1964, p. 18–34.
8. G l a f k i d e s, P. Chimie et Physique photographiques, Paris, ed.III-a.
9. * * * Dosar IDT 27906. Gelatină fotografică din deșeuri de piele.
10. C r o m m e, R. J. și C l e g, F. G., Photographic Gelatin — The Focal Press London and New York 1965.
11. A s t b u r y, J. În: Trade Chemists, **69**, 1940.
12. H i g h b e r g e r, J. H. În: J. Am. Leath. Chem. Asoc. **56**, 1961, p. 422.
13. C e r n o v, N. V. Chimia și tehnologia pielii, trad IDT., Gizlegprom. Moscova, 1946.



L. Fodor

ÎNDEPĂRTAREA CO PRIN SPĂLARE CU SOLUȚII CUPRO-AMONIACALE

Această metodă, de îndepărtare a CO din gazul de sinteză, se bazează pe proprietatea sărurilor monovalente de cupru de a lega coordinativ acest gaz în anumite condiții. Prin schimbarea condițiilor de lucru, oxidul de carbon se desoarbe din soluție, fapt care asigură posibilitatea recirculării soluției absorbante.

Condițiile de realizare a procesului

Procesul de absorbție a CO în soluții cupro-amoniacale decurge după următoarea reacție:

$$[Cu(NH_3)_2]^+ + CO + NH_3 \rightleftarrows [Cu(NH_3)_3CO]^+ \quad (1)$$

pe lîngă care mai au loc reacțiile secundare:

$$2\,Cu(NH_3)_4^{++} + CO + H_2O \rightarrow 2\,Cu(NH_3)_2^+ + 4NH_4^+ + CO_3^{--}$$

$$2\,Cu(NH_3)_2^+ + CO + H_2O \rightarrow 2\,Cu + 4\,NH_4^+ + CO_3^{--}$$

Fiind o reacție de absorbție, este favorizată de presiunile ridicate. Deoarece concentrația oxidului de carbon în gazul de sinteză este redusă, pentru a favoriza reacția, industrial, se lucrează la presiuni cuprinse între 100 și 300 at, în funcție de caracteristicile procesului adoptat.

Reacția (1) este exotermă, din care cauză echilibrul este deplasat spre dreapta, prin scăderea temperaturii de lucru. În practică se lucrează între 0 și 20°C, la temperaturi mai scăzute existînd pericol de cristalizare a cuprului din soluție.

Căldura de dizolvare a oxidului de carbon în soluțiile cupro-amoniacale mai des folosite, este dată în tabela 1.

Regenerarea soluției se realizează prin destindere la presiune atmosferică sau la una apropiată de ea și încălzire la 70—80°C [2,3].

Condițiile de temperatură și presiune la absorbție și regenerare se aleg în funcție de presiunea parțială a oxidului de carbon în gaz, compoziția leșiei și gradul de purificare urmărit.

Compoziția soluțiilor cupro-amoniacale

În practică, compoziția soluțiilor absorbante variază în limite foarte largi; se pot stabili, însă, anumite reguli general valabile.

În general, soluțiile conțin cupru mono- și bivalent, amoniac, bioxid de carbon și un acid organic, care poate fi acetic, formic sau, mai rar, lactic. Dintre acești componenți, doar cuprul monovalent participă direct la legarea oxidului de carbon. Deoarece, însă, soluțiile de săruri ale cuprului monovalent nu sînt stabile [17], ci se descompun prin depunere de cupru metalic, în soluție trebuie să existe și cupru bivalent, pentru a deplasa la dreapta reacția de echilibru:

$$Cu \underset{+e}{\overset{-e^-}{\rightleftarrows}} Cu^+ \underset{+e}{\overset{-e^-}{\rightleftarrows}} Cu^{++} \quad (2)$$

Din datele practice rezultă faptul că, pentru un conținut de 12—18% cupru bivalent din cantitatea totală de cupru, nu apar depuneri în instalație.

În urma unor reacții secundare cuprul bivalent se transformă continuu în cupru monovalent:

$$2\,Cu^{++} + CO + 4\,OH^- \rightleftarrows 2\,Cu^+ + CO_3^{--} + 2\,H_2O \quad (3)$$

Desfășurarea acestei reacții într-un sens sau în altul determină viteza procesului de oxidare sau de reducere a ionilor de cupru.

Deplasarea echilibrului spre dreapta este favorizată de creșterea temperaturii, de creșterea concen-

Tabela 1

CĂLDURA DIFERENȚIALĂ DE DIZOLVARE A CO ÎN SOLUȚII CUPRO-AMONIACALE

Nr. sol. tab. 3	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
kcal/mol.	12,2	10,5	13,1	9,6	9,2	9,4	13,2	12,0	9,6	11,6
Nr. sol. Tabela 2	1	2	3	4	5	6	7	8	—	—
kcal/mol	8,5	10,0	8,9	8,3	11,5	12,9	8,9	10,3	—	—

trației oxidului de carbon în fază lichidă și de scăderea conținutului în amoniac al soluției.

Readucerea la normal a concentrației cuprului bivalent se realizează prin suflarea de aer, în soluția de cupru, la faza de regenerare, cînd are loc următoarea reacție:

$$4\,Cu^{+} + O_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows 4\,Cu^{++} + 4\,OH^{-} \qquad (4)$$

Concentrația maximă de cupru în cazul soluțiilor de formiat cupro-amoniacal [4] este de 210 g/l, iar în cazul soluțiilor de carbonat cupro-amoniacal este de 160 g/l.

În soluțiile de cupru, amoniacul este prezent sub următoarele forme:

1. Amoniac liber; imprimă soluției un caracter alcalin și participă la reacția de chemosorbție a oxidului de carbon după reacția (1).

Tensiunea de vapori destul de ridicată a amoniacului liber din soluția de cupru face ca concentrația acestuia să scadă în faza de regenerare, scădere mai accentuată în cazul soluțiilor de carbonat, decît al celor de formiat sau acetat cupro-amoniacal [5]. Din cauza scăderii concentrației de amoniac în soluție, se impune corectarea continuă a acestuia.

Presiunea parțială a amoniacului deasupra soluției cupro-amoniacale este în funcție de raportul NH_3 act/Cu^{+}, în sensul măririi, cu mărirea acest raport. Influența raportului NH_3 act/Cu^{+} asupra presiunii parțiale a amoniacului este redată în figura 1.

Un conținut prea ridicat de amoniac liber nu este indicat, din cauza pierderilor mari la faza de regenerare. Pe de altă parte, însă, un conținut prea scăzut de amoniac liber duce la micșorarea capacității de absorbție a leșiei.

2. Amoniac activ, care reprezintă suma dintre cantitatea de amoniac care se găsește în soluția regenerată legat de complexul cuprului monovalent și cea care se leagă de complex în faza de absorbție a oxidului de carbon.

3. Amoniac legat, care reprezintă cantitatea de amoniac ce se găsește în complexul cuprului monoși bivalent și sub forma de săruri ale acidului carbonic și acetic (formic sau lactic). Amoniacul legat nu are nici o influență asupra capacității de absorbție a leșiei.

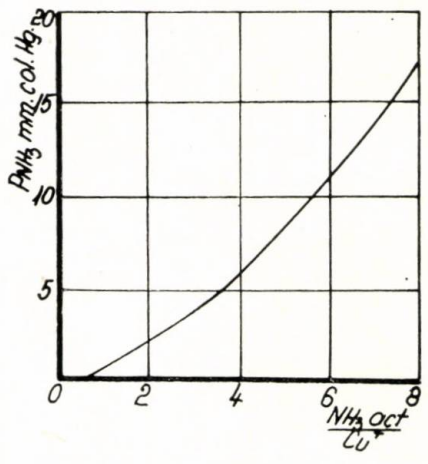


Fig. 1. Influența raportului NH_3 act/Cu^{+} asupra presiunii parțiale a amoniacului.

Acidul acetic (formic, lactic) în soluție se află legat de complexul cupros și cupric. El contribuie la menținerea unui conținut ridicat de cupru în soluție. În mod direct nu are influență asupra capacității de absorbție.

Felul acidului nu influențează capacitatea de absorbție a leșiei de cupru [6,7].

Bioxidul de carbon se află în soluție atît sub formă liberă, cît și sub forma sărurilor de amoniu. Creșterea concentrației bioxidului de carbon în soluție duce la scăderea capacității de absorbție a acestuia, datorită faptului că reacționează cu amoniacul liber. Cînd este prezent în concentrații mari, poate reacționa și cu amoniacul legat. Din această cauză, conținutul de bioxid de carbon în gazul de sinteză trebuie menținut sub 1%.

În tabelele 2—3 se dă compoziția unor soluții mai des folosite în practică.

Tabela 2

COMPOZIȚIA SOLUȚIILOR DE CARBONAT-ACETAT CUPRO-AMONIACAL [1,15]

Nr. crt.	g/l				
	Cu^{+}	Cu^{++}	NH_3	CH_3COOH	CO_2
1	149,7	32,9	145,6	183,0	0,0
2	182,5	11,3	158,7	222,0	1,2
3	144,5	36,7	150,0	76,5	87,9
4	143,0	19,0	142,0	77,1	88,0
5	123,0	13,0	159,5	180,0	41,5
6	123,2	13,1	172,1	90,0	51,5
7	146,6	18,0	178,7	55,8	61,3
8	143,9	9,5	158,0	168,0	1,8
9	144,0	9,5	116,0	168,0	1,8
10	146,6	17,8	126,4	55,8	61,2
11	146,5	18,1	161,1	55,9	60,5
12	117,9	7,4	188,0	0,0	96,5
13	117,0	9,8	185,0	153,0	49,6
14	147,6	17,6	150,0	40,0	76,1
15	147,6	17,6	161,4	80,1	76,0
16	175,8	23,2	202,0	155,3	50,8
17	174,6	22,9	166,4	156,5	50,7
18	88,5	18,5	116,0	93,0	29,2
19	135,5	35,5	160,5	190,0	37,3
20	135,5	35,5	160,5	190,0	37,3
21	117,8	15,3	167,0	94,8	55,2
22	104,0	34,0	167,0	92,0	74,0
23	117,8	17,5	164,0	184,8	50,2
24	87,9	15,2	171,7	180,5	38,1
25	141,5	30,0	212,0	93,5	91,8
26	74,1	9,6	89,5	104,0	—
27	73,6	9,7	85,8	154,0	—
28	91,5	37,1	94,2	226,0	—
29	107,0	12,2	118,0	104,0	—
30	109,0	12,2	119,0	131,0	—
31	110,8	20,5	126,0	188,0	—
32	129,0	17,9	140,5	99,5	—
33	131,8	17,9	143,0	165,0	—
34	130,5	20,5	144,0	235,0	—
35	156,5	12,8	173,0	131,0	—
36	159,0	12,1	175,0	155,0	—
37	157,5	16,0	167,0	191,0	—
38	96,5	25,4	182,0	—	149,0

Tabela 3

COMPOZIȚIA SOLUȚIILOR DE CARBONAT-FORMIAT CUPRO-AMONIACAL [8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 20]

Nr. crt.	g/l				
	Cu^{+}	Cu^{++}	NH_3	HCOOH	CO_2
1	139,1	16,0	145,2	165,2	0,0
2	129,1	26,0	141,3	87,5	79,5
3	107,3	13,0	136,0	0,0	85,4
4	103,2	15,0	163,0	128,0	40,7
5	141,3	40,0	156,8	37,5	47,0
6	159,4	28,0	145,9	158,7	83,0
7	103,8	12,0	148,9	71,0	52,0
8	97,0	25,4	182,0	0,0	149,5
9	103,0	45,1	184,0	0,0	0,0
10	159,0	54,0	151,0	0,0	194,0
11	121,5	25,0	117,1	0,0	166,0
12	124,1	20,0	123,9	0,0	166,0
13	108,7	25,0	103,1	373,0*	0,0
14	108,7	20,0	106,4	373,0*	0,0
15	150,0	15,5	144,0	58,2	93,7
16	138,9	16,1	151,5	80,5	85,0
17	121,3	16,1	173,2	61,0	66,0
18	113,5	13,1	125,0	54,0	58,5
19	153,2	5,1	141,8	0,0	173,0
20	115,8	9,6	91,0	0,0	114,2
21	73,1	3,8	98,6	0,0	96,8
22	158,9	25,4	131,0	0,0	162,8
23	170,0	110,0	131,2	0,0	137,5
24	82,1	15,9	91,0	0,0	121,8
25	53,0	0,0	110,0	142,0	0,0
26	119,0	2,5	117,1	166,0	0,0
27	123,1	16,0	1 145,2	162,5	0,0
28	103,1	26,0	141,3	87,5	79,5
29	94,3	13,0	136,8	0,0	85,4
30	91,8	12,0	148,9	71,0	52,0
31	129,0	26,0	141,3	87,5	79,5
32	139,1	16,0	145,2	162,5	0,0
33	103,2	15,0	163,4	128,0	40,7
34	129,1	26,0	141,3	87,5	79,5
35	141,3	40,0	156,8	37,5	47,0
36	107,3	13,0	136,8	0,0	85,4
37	159,4	28,0	145,9	158,7	83,0
38	103,8	12,0	148,9	71,0	52,0
39	96,5	26,6	182,0	0,0	149,5
40	102,3	45,1	182,0	0,0	0,0
41	158,0	53,8	151,3	0,0	193,7
42	142,0	24,0	149,9	—	136,3
43	140,0	12,0	155,0	—	139,9
44	142,5	21,0	144,4	89,7	89,7
45	146,0	20,0	159,3	87,0	85,0
46	158,0	55,0	136,3	84,6	75,5
47	139,1	16,0	145,2	162,5	—
48	129,1	26,0	141,3	87,5	79,5
49	107,3	13,0	136,0	—	85,4
50	103,2	15,0	163,0	128,0	40,7
51	141,3	40,0	156,0	37,5	47,0
52	159,4	28,0	145,9	158,7	83,0
53	103,8	12,0	148,9	71,0	52,0
54	141,0	18,4	146,3	66,7	111,9
55	151,0	16,5	149,4	—	121,2
56	123,9	30,5	145,2	54,0	119,3
57	175,3	23,5	175,9	11,5	92,0

* acid lactic

Calcularea puterii de absorbție

Prima relație matematică după care se poate calcula puterea de absorbție a soluțiilor cupro-amoniacale, în funcție de temperatură și compoziția soluției, a fost publicat de Javoronkov și colaboratorii [16].

Puterea de absorbție a soluțiilor cupro-amoniacale se definește prin relația:

$$V_{CO,t,p} = \frac{\text{Volumul de CO absorb. la t°C și P.mm Hg pres. de CO}}{\text{volumul soluției}}$$

Formula lui Javoronkov, formal, se aseamănă cu izoterma de absorbție Langmuir și se poate scrie sub forma:

$$V_{CO} = V_m \frac{ap_{CO}}{1 + ap_{CO}}$$

unde:

V_{CO} este puterea de absorbție a soluției, Nm^3CO/m^3. sol;

P_{CO} — presiunea parțială a CO din gaz, mm. Hg;

a — coeficient care depinde de proprietățile fizico-chimice ale soluției;

V_m — volumul maxim de oxid de carbon care se poate absorbi în soluția dată, Nm^3 CO/m^3 sol. (1 mol. Cu^{+} absoarbe 1 mol. CO).

Valorile coeficientului a pentru cîteva soluții în funcție de temperatură sînt redate în tabela 4.

Tabela 4

VALORILE COEFICIENTULUI a DIN ECUAȚIA (5) PENTRU SOLUȚIILE DIN TABELA 3

Nr. sol.	V_m	°C						
		0	20	30	40	60	70	80
1	42,8	14,5	3,41	1,35	—	—	—	—
2	41,7	12.03	2,79	1,44	—	0,339	0,218	0,186
3	35,7	7,06	1,95	0,76	—	—	—	—
4	35,1	10,1	1,90	—	—	0,390	—	—
5	43,4	2,0	0,69	0,371	—	0,1935	—	—
6	45,5	4,88	1,15	1,01	—	0,190	0,138	0,102
7	35,0	16,51	2,44	1,38	—	0,256	0,212	0,150
8	25,4	2,19	1,09	—	0,6135	0,217	—	—
9	45,1	13,18	3,97	—	1,208	0,4085	—	—
10	54,0	0,40	0,223	—	0,0554	0,0036	—	—
31	36,3	12,03	2,79	1,44	—	0,339	0,218	0,186
32	43,3	14,30	3,37	—	0,8	0,263	—	—
33	31,0	9,9	2,63	—	0,9	0,386	—	—
34	36,4	11,9	2,75	—	0,9	0,334	—	—
35	35,7	1,97	0,695	—	0,37	0,193	—	—
36	33,3	7,0	1,93	—	0,65	0,284	—	—
37	46,6	4,86	1,13	—	0,45	0,187	—	—
38	32,4	16,3	2,41	—	0,75	0,253	—	—
39	18,7	2,1	1,09	—	0,605	0,215	—	—
40	20,35	13,0	3,92	—	1,19	0,403	—	—
41	36,8	0,41	0,22	—	0,055	0,033	—	—

Coeficientul a se poate calcula și după relația (6):

$$\lg a = \lg a_0 - \left(7{,}06 + 0{,}766 \frac{C_1}{C_{Cu^{+}}}\right)\left(\frac{T - 273}{T}\right) \qquad (6)$$

unde:

a_0 este coeficient care depinde de compoziția soluției;

C_1 — concentrația amoniacului liber în soluție, mol/l;

$C_{Cu^{+}}$— concentrația cuprului monovalent în soluție atom, g/l.

Coeficientul a_0 și C_1 se calculează cu următoarele relații:

$$a_0 = 0{,}0611 \frac{C_1}{C_{Cu^+}} \quad (7)$$

$$C_1 = C_t - (2C_{Cu^+} + 4C_{Cu^{++}}) - D \quad (8)$$

$$D = A - (C_{Cu^+} + 2C_{Cu^{++}}) \quad (9)$$

$$A = 2A_1 + A_2 + A_3 \quad (10)$$

unde:

C_t este concentrația totală a amoniacului în soluție, mol/l;
$C_{Cu^{++}}$ — concentrația cuprului bivalent în soluție, atom g/l;
D — concentrația acidului liber în soluție, echiv. g/l;
A — concentrația totală de acid în soluție, echiv. g/l;
A_1 — concentrația CO_2 în soluție, mol/l;
A_2 — concentrația CH_3COOH în soluție, mol/l;
A_3 — concentrația HCOOH în soluție, mol/l.

Relațiile date au fost deduse în ipoteza că un atom de cupru monovalent leagă în complex două molecule de amoniac și un echivalent de acid, iar cuprul bivalent patru molecule de amoniac și două echivalente de acid.

Valoarea coeficientului „a" se poate calcula și din constanta de echilibru a reacției (1) [5]:

$$K = \frac{[Cu(NH_3)_3\,CO]^+}{[Cu(NH_3)_2]\,[NH_3]\,[CO]^+} \times \frac{\gamma_{Cu(NH_3)_3Co}}{\gamma_{Cu(NH_3)_2} \cdot \gamma_{NH_3} \cdot \gamma_{Co}} \quad (11)$$

unde γ este coeficient de activitate.
Conform legii lui Henry:

$$[CO] = H \cdot p_{CO} \quad (12)$$

Înlocuind aceste date în ecuația (1) se obține:
Notînd cu:

C — concentrația totală a sării de cupru;
B — concentrația totală a NH_3 înainte de absorbția CO; 1/m—1 moli de CO absorbite de 1 mol. sare de cupru se obține:

$$[Cu(NH_3)_3CO]^+ = \frac{C}{m}$$

$$[Cu(NH_3)_2]^+ = C\frac{m-1}{m}$$

$$[NH_3] = \frac{mB - C}{m}$$

sau, în final:

$$\frac{KH}{\gamma} = \frac{m}{(m-1)\,(mB - C)\,p_{CO}} = C_e \quad (13)$$

p_{CO} — presiunea parțială a CO, at.
C_e — constanta de echilibru a reacției de absorbție.

Legătura între relația (13) și ecuația lui Javoronkov se realizează prin egalitățile:

$$V_{CO} = \frac{RTC}{m}$$

$$V_m = RTC$$

$$a = \frac{1}{(m-1)\,p_{CO}}$$

Dacă se reprezintă grafic funcția $m = f\left(\frac{1}{p_{CO}}\right)$ se obține o dreaptă, fapt care ușurează interpolarea.

Pentru soluții amoniacale de clorură de cupru, constanta de echilibru se poate calcula din relația [1]:

$$\lg C_e = \frac{11900}{2{,}3\ RT} - 0{,}04\,I - 8{,}79$$

Pentru formiat cupro-amoniacal [7]:

$$\lg C_e = \frac{13500}{2{,}3\ RT} - 0{,}04\,I - 9{,}83$$

$$I = 0{,}5\ \Sigma\ C_i z_i$$

unde:

t este temperatura, °K;
I — tăria ionică a soluției;
C_i — concentrația componentului i în soluție, mol/l;
Z_i — valența componentului respectiv.

Calculînd coeficientul „a", în funcție de compoziția și temperatura leșiei, cu formulele date și cunoscînd presiunea parțială a CO, se poate determina capacitatea de absorbție a soluției de cupru.

O altă modalitate de calculare a capacității de absorbție este redată în continuare.

Pentru determinarea volumului de CO absorbit este necesară cunoașterea cantității de amoniac activ. Pentru a ușura calculele, componenții soluției se clasifică în activi și pasivi, în funcție de participarea directă în reacția de complexare a CO.

1. $Cu(NH_3)_4CO_3$
2. NH_4HCO_3
3. $(NH_4)_2CO_3$

} pasiv

4. $[Cu(NH_3)_2]_2\ CO_3$ activ

$$NH_{3\ activ} = NH_{3\ total} - NH_{3\ din\ 1\cdot 2\cdot 3} \quad (14)$$

Carbonatul de amoniu se găsește din ecuația:

$$CO_{2carb.} = CO_{2tot.} - Cu^{++}\frac{44}{63} - Cu^{+}\frac{22}{63} - CO_{2\ bicarb.} \quad (15)$$

Înlocuind în formula amoniacului activ se obține:

$$NH_{3\ activ} = NH_{3\ tot.} - \left[Cu^{++}\frac{68}{63} + CO_2\frac{17}{44} + CO_2\frac{17}{22}\right] \quad (16)$$

Pentru aceeași concentrație de Cu^+, capacitatea de absorbție este în funcție de raportul:

$$\frac{\text{mol } NH_{3\ activ}}{\text{mol } Cu^+}$$

Izotermele de absorbție în funcție de acest raport, la 17,25 și 32°C, sînt date în figura 2, conținutul de cupru fiind recalculat pentru o soluție de 10% Cu.

Din izoterma de 25°C se poate deduce următoarea relație:

$$V_{CO,25,760} = V_m - 4{,}33\left[3 - \frac{\text{mol } NH_3 \text{ activ}}{\text{mol } Cu^+} + \sqrt{\left(\frac{\text{mol } NH_3 \text{ activ} - 3}{\text{mol } Cu^+}\right)^2 + 18{,}78}\right] \quad (17)$$

Pentru un conținut de 10% Cu^+ în soluție, corespunde $V_m = 35{,}7$.

Pentru o soluție cu un conținut de X% Cu^+ și având puterea de absorbție A la 25°C și 760 mm. Hg, coeficientul de absorbție convertit pentru o soluție cu un conținut de 10% Cu^+ este:

$$V_{CO,\,25,\,760} = \frac{A \cdot X}{10} \quad (15)$$

Coeficientul de absorbție se poate determina și cu ajutorul nomogramelor, o astfel de nomogramă fiind dată în figura 3.

Nomograma se folosește în felul următor:

— Se fixează pe scările corespunzătoare concentrațiile amoniacului, bioxidului de carbon și cuprului mono- și bivalent, determinate prin analize.

— Se unește cu o linie, concentrația amoniacului și a bioxidului de carbon, care intersectează linia A în punctul a.

— Punctul a se unește cu concentrația bicarbonatului printr-o dreaptă care intersectează linia B în b.

— Punctul B se unește cu concentrația cuprului bivalent printr-o dreaptă, care în prelungire intersectează linia C, în punctul c.

— Linia care unește punctul c cu concentrația cuprului monovalent intersectează axa V_{CO} la valoarea coeficientului de absorbție.

Influența parametrilor de exploatare asupra puterii de absorbție

1. *Presiunea parțială a* CO. Creșterea acestuia în gaz influențează pozitiv puterea de absorbție, influență care se poate urmării în figura 4.

Influența presiunii parțiale este cu atît mai pronunțată, cu cît temperatura soluției este mai scăzută.

1. *Presiunea totală* are aceeași influență asupra puterii de absorbție ca și presiunea parțială a CO.O situație comparativă, la 50 și 300 at, pentru soluția 38 din tabela 2, este dată în figurile 5 și 6 [9].

3. *Temperatura* are o influență negativă asupra puterii de absorbție. Această influență se poate urmări în figura 7.

Este, indicat deci, să se lucreze la temperaturi cît mai scăzute. Coborîrea temperaturii sub o anumită limită nu este, însă, posibilă din cauza cristalizării cuprului din soluție. Temperatura minimă de lucru pentru fiecare soluție depinde de temperatura de înghețare a acestora. Temperatura de înghețare a cîtorva soluții este dată în tabela 5.

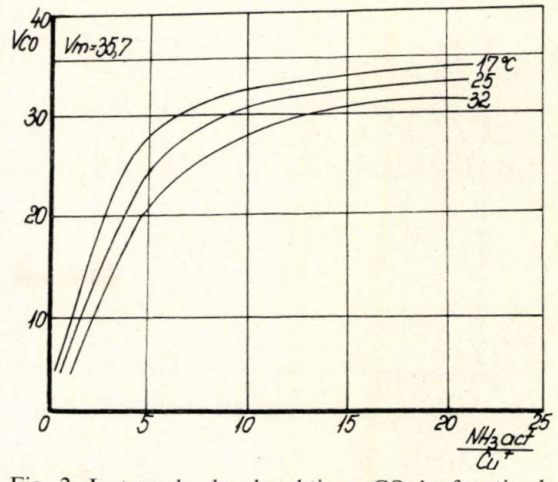


Fig. 2. Izotermele de absorbție a CO în funcție de raportul mol NH_3 activ/mol Cu^+.

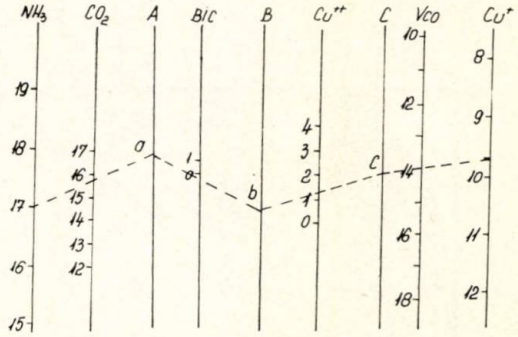


Fig. 3. Nomogramă pentru determinarea coeficientului de absorbție la 25°C.

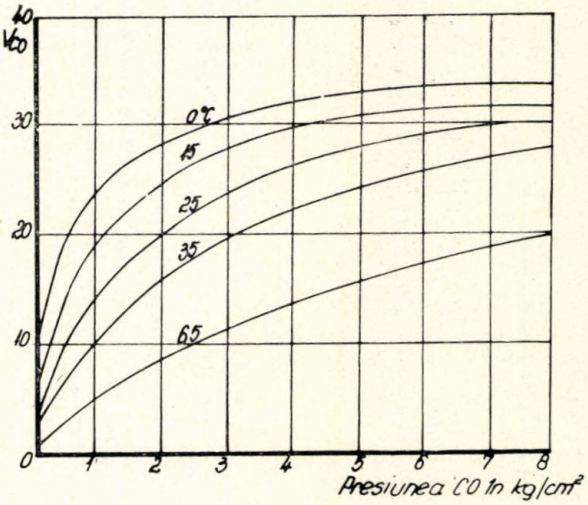


Fig. 4. Influența presiunii parțiale a CO asupra puterii de absorbție.

Tabela 5

TEMPERATURA DE ÎNGHEȚARE A SOLUȚIILOR DE CUPRU

Nr. sol. din tabela 3	54	55	56	57
Temperatura de înghețare, °C	—21,7	—24,2	—19,0	—29,8

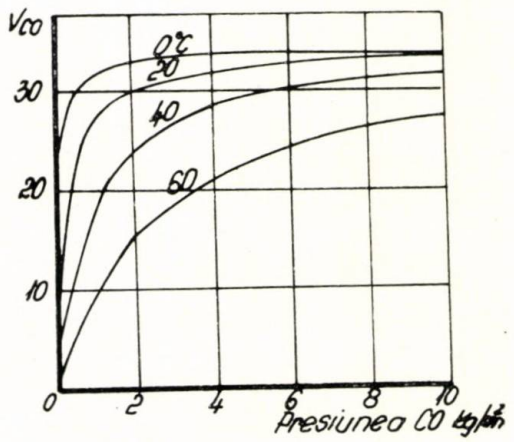


Fig. 5. Influența presiunii parțiale a CO asupra puterii de absorbție la 50 at.

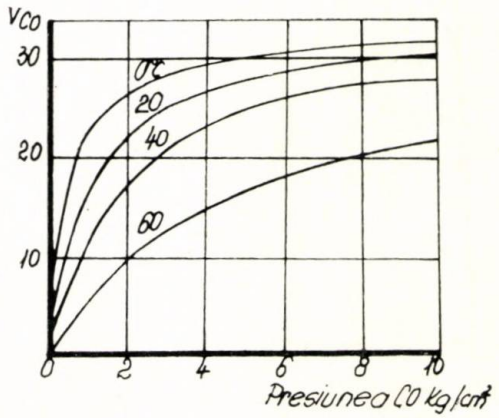


Fig. 6. Influența presiunii parțiale a CO asupra puterii de absorbție la 300 at.

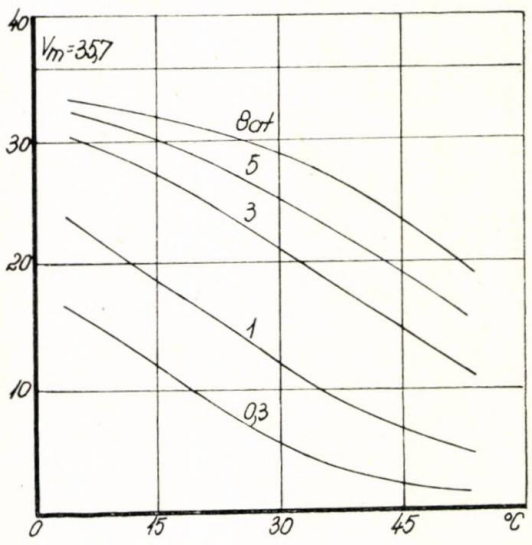


Fig. 7. Variația puterii de absorbție în funcție de temperatură.

4. *Compoziția soluției* are o influență puternică asupra puterii de absorbție, atît prin conținutul de cupru monovalent, cît și prin raportul NH_3 activ/Cu^+. Creșterea acestora influențează în sens pozitiv puterea de absorbție.

5. *Timpul de regenerare,* are o influență hotărîtoare asupra procesului de absorbție a CO, prin influența asupra conținutului de CO al soluției regenerate. Conținutul rezidual de CO al leșiei regenerate influențează forța motrică a absorbției, și are influență deci, și asupra înălțimii turnului de absorbție. Din figura 8 rezultă că, pentru o regenerare eficace, este necesar un timp de staționare de cel puțin 30 mm. În instalațiile industriale acest lucru se realizează într-un vas, numit rezervor de liniștire, unde soluția se menține un timp determinat la temperatura de regenerare. Tot în acest vas are loc o insuflare de aer, pentru corectarea concentrației de Cu^{++}.

Proprietățile fizico-chimice ale soluțiilor cupro-amoniacale

Se vor discuta numai acele proprietăți mai importante, care intervin mai des în faza de proiectare și exploatare.

1. Presiunea parțială a componenților deasupra soluțiilor cupro-amoniacale, variază în funcție de temperatura și compoziția soluțiilor. Cunoașterea acestora este importantă atît la proiectarea turnurilor de absorbție, cît și a celor de regenerare. Variația presiunii parțiale a apei, amoniacului și bioxidului de carbon, în funcție de temperatură, pentru cîteva soluții din tabela 3 este dat în tabela 6.

Tabela 6

PRESIUNEA PARȚIALĂ A COMPONENȚILOR (mm Hg)

°C	NH_3	CO_2	H_2O	°C	NH_3	CO_2	H_2O
	sol. 15				sol. 17		
20	22	3	6	20	48	2	10
35	60	4,5	27	35	99	3	36
50	112	12	52	50	150	4	62
60	214	34	110	60	320	10	118
	sol. 18				sol. 19		
20	23	1	11	10	5	8	9
35	45	2	32	20	10	15	17
50	91	8	76	30	18	29	30
65	163	24	168	40	36	54	49

Variația presiunii parțiale a componenților soluției 16 din tabela 3 în funcție de temperatură, se poate urmări în figura 9.

2. Greutatea specifică a soluțiilor cupro-amoniacale variază puțin în funcție de compoziție și temperatură. Soluțiile mai des utilizate au greutatea specifică cuprinsă între 1120 și 1230 kg/m³.

3. Căldura specifică a soluțiilor cupro-amoniacale, pentru calcule tehnice se poate lua [22] egal cu 0,8 kcal/kg grad.

4. Solubilitatea gazului de sinteză în soluția 38, din tabela 3, este dată în tabela 7.

Tabela 7

SOLUBILITATEA GAZULUI DE SINTEZĂ ÎN SOLUȚIA CUPRO-AMONIACALĂ Nm^3/m^3

P, at	Temperatura, °C		
	20	40	60
50	0,28	0,27	0,30
144	0,72	0,83	0,83
250	1,26	1,43	1,38

5. Viscozitatea și tensiunea superficială a cîtorva soluții cupro-amoniacale din tabela 3, este dat în tabela 8.

Tabela 8

VISCOZITATEA ȘI TENSIUNEA SUPERFICIALĂ A SOLUȚIILOR CUPROAMONIACALE

Nr. sol.	Viscozitate, cp.		Tensiune superficială, dyn/cm^2	
	20°C	40°C	20°C	40°C
18	2,007	—	66,92	—
19	—	1,42	—	65,7
20	2,690	—	65,85	—
21	—	1,172	—	66,5
22	—	1,158	—	67,0

Descrierea procesului tehnologic

Schema tehnologică de funcționare a unei instalații care lucrează la 110 at este dată în figura 10.

Gazul de sinteză comprimat se introduce la baza turnului de absorbție, care este umplut cu inele metalice. Soluția cupro-amoniacală se introduce la partea superioară a turnului cu ajutorul unei pompe triplex *10* și al mașinii de expansie *2* și circulă în contracurent cu gazul de sinteză.

Soluția uzată părăsește turnul de absorbție la partea inferioară și prin intermediul mașinii de expansie și al unui vas-tampon *8* se introduce la partea superioară a turnului de regenerare *4*. În acest fel, soluția rece recuperează o parte din amoniacul degajat din soluția regenerată. Partea superioară a turnului de regenerare este umplută cu inele metalice, pentru a mări suprafața de contact al fluidelor. Leșia uzată curge apoi la partea inferioară a turnului și urcă în sus prin țevile schimbătorului de căldură, cînd se încălzește pe seama leșiei regenerate. Încălzirea la temperatura de regenerare se realizează cu abur, în schimbătorul de căldură din partea de mijloc a regeneratorului. Cu această temperatură, leșia intră în vasul de liniștire *3*, pentru definitivarea regenerării. La partea inferioară a vasului de liniștire se insuflă o cantitate determinată de aer, pentru menținerea concentrației cuprului bivalent la o valoare fixată.

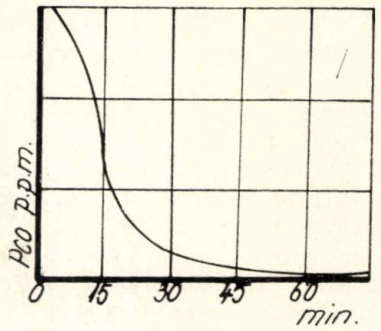


Fig. 8. Variația presiunii parțiale a CO în soluție în funcție de timpul de regenerare.

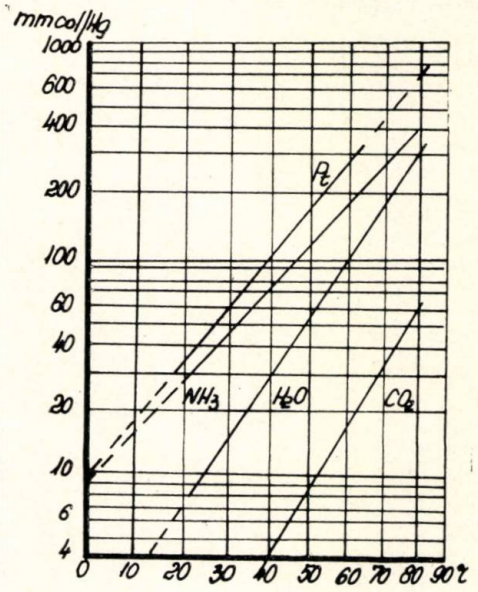


Fig. 9. Variația presiunii componenților asupra soluției cupro-amoniacale.

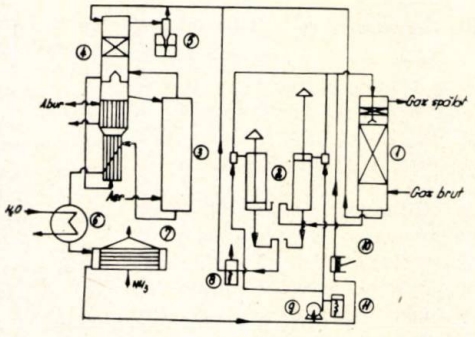


Fig. 10. Schema tehnologică.

Soluția regenerată se răcește apoi între țevile schimbătorului de căldură inferior al turnului de regenerare, pe seama leșiei neregenerate. Răcirea este apoi perfectată într-o baterie de răcitoare cu apă *6* și, în final, într-un răcitor cu amoniac lichid *7*. Cu această temperatură, leșia este aspirată de pompa triplex *10* și de pompa centrifugă *9* care, prin intermediul vasului-tampon *11*, alimentează mașina de expansie, care recuperează o mare parte din energia de comprimare a leșiei.

Oxidul de carbon desorbit din leșia regenerată, prin intermediul unui închizător hidraulic 5, se trimite la un spălător pentru reținerea amoniacului antrenat.

Atît partea superioară a turnului de regenerare, cît și închizătorul hidraulic lucrează în condiții de coroziune puternică, datorit gazelor calde și umede cu un conținut ridicat de amoniac și de bioxid de carbon. Se recomandă ca aceste utilaje să fie confecționate din oțel V_2A.

Pe de altă parte, din cauza existenței amoniacului și a bioxidului de carbon există pericol de formare a depunerilor. Acest lucru se poate înlătura, în parte dacă în aceste porțiuni nu se lucrează sub 40°C.

Bibliografie

1. Van Krevelen, Baans, C., În: J. Phys. Coll. Chem. **54**, nr. 3, 1950, p. 370.
2. * * * Brevet englez 1914 8030.
3. * * * Brevet englez 478973, 1938.
4. Pavlov, K. În: J. Him. Prom. **20**, nr. 2, 1947, p. 1223.
5. Egalon, R., Wanhille, R., Willemyns, M. În: Ind. Eng. Chem. **47**, nr. 5. 1955, p. 887.
6. Hainswort, W. R., și Titus, E. J. În: J. Am. Chem. Soc. **43**, 1921, p. 1.
7. Larson, H. R., și Teitsworth, C. S. În: J. Am. Chem. Soc. **44**, 1922, p. 2873.
8. Kohl Riesenfeld „Gas Purification"
9. Tiklis, D., și Kofman, A. În: Him. Prom. nr. 7, 1955, p. 110
10. * * * Spravocinik Azotcika. Izd. Himie, 1967.
11. Javoronkov, N. M. În: J. Him. Prom. **16**, nr. 10, 1939, p. 36.
12. Tiklis, D. și Kofman, A. În: Him. Prom. nr. 5, 1957, p. 277.
13. Javoronkov, N. M. În: Him. Prom. **10**, nr. 8, 1923, p. 41.
14. Javoronkov, N. M. În: Him. Prom. **17**, nr. 2, 1940, p. 25.
15. Kuznețov, A. I. și J. Prikl. Him. **37**, nr. 10, 1964, p. 2187.
16. Javoronkov, N. M., și Rasnikov, P. M. În: J. Prikl. Him. **10**, nr. 8, 1933, p. 41.
17. Pavlov, K. F., și Lopatin, K. I. În: J. Prikl. Him. **20**, 1947, p. 1223.
18. Tiklis, D., și Kofman, A. În: J. Him. Prom. nr. 7, 1956, p. 398.
19. Tiklis, D. și Kofman, A.: Lucări Ghiap, vol. V.
20. Blasiak, E. Tehnologhia Sviazannovo Azota Goshimizdat, 1961.

□ □ □

RECENZII

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Zinn, Teil A (Manualul lui Gmelin de chimie anorganică, Staniul, partea A), ed. 8-a complet prelucrată, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/ Bergstr., 1971, XIII + 451 p.

Volumul partea A, Staniul, elementul cu nr. 46 în sistemul lui Gmelin, se referă la istoricul elementului și compușilor săi, cum și la starea naturală a metalului. Fiind un metal cunoscut din cele mai vechi timpuri, referirile sînt foarte numeroase. Astfel, în volum se prezintă rolul staniului în antichitate, în evul mediu, în Europa și în alte continente, cu indicarea minereurilor și prelucrarea lor în decursul secolelor, lărgirea domeniilor de folosire ale staniului și aliajelor sale etc.

În partea a doua a volumului, după un scurt capitol referitor la cosmochimia staniului (staniul în meteoriți, în cosmos, în tectide etc.), un capitol voluminos este rezervat geochimiei, și anume, după noțiuni fundamentale de cristalochimie, se dă importanță deosebită prezenței staniului în litosferă (minereuri magnetite, sedimente, metamorfite), apoi se continuă cu rolul staniului în hidrosferă și în atmosferă.

Dintre mineralele de staniu sînt prezentate sulfurile, oxizii și, foarte pe scurt, niobați, tantalați, titanați ș.a.

Partea finală a volumului cuprinde descrierea zăcămintelor de minerale utile din Europa, Asia, Australia, America cu comentarii economice, prezentîndu-se producțiile anuale și globale ale diferitelor exploatări importante. De asemenea sînt indicate pentru unele țări producătoare de staniu, prețurile pentru vînzarea metalului chiar pînă în 1969.

Ca prezentare și bogăție de informații volumul se încadrează în seria ediției a 8-a din enciclopedia Gmelin, a cărei apariție este în continuare și pentru celelalte elemente.

D. Marcus și H. Ozarchevici

Cu privire la solubilizarea platinei și separarea acesteia din soluții

Folosirea apei regale pentru solubilizarea platinei din concentratele obținute prin prelucrarea minereurilor sau a unor deșeuri industriale este unanim indicată în literatură, atît pentru prelucrări tehnologice [1—11], cît și în analitică [4, 6, 12—15]. Se menționează atacul cu clor gazos sub presiune în mediu de HCl [16], sau dizolvare cu HCl + H_2O_2 [17]. Pentru a asigura randamente satisfăcătoare în cazul oxidantului H_2O_2 este obligatorie [18] o reducere prealabilă a metalului fin divizat pe suportul catalitic, greu solubil în acid.

Dizolvarea în apă regală implică eliminarea HNO_3 și a oxizilor de azot prin fierbere cu HCl, operație greoaie și cu pierderi posibile de metal prețios. Atacul la temperaturi ridicate cu apă regală, cît și cel cu clor sub presiune impun o aparatură deosebit de rezistentă, puternic erodată în cazul unui inert abraziv, rezultat printr-o calcinare la temperaturi înalte [5, 8, 9, 13]. Pierderile de platină constatate în aceste condiții [19] completează greutățile menționate.

În scopul evitării acestor dificultăți, s-a cercetat solubilizarea platinei din concentrate la presiune normală și temperaturi moderate, în condițiile oxidării HCl cu H_2O_2. Concentratele cu peste 40% Pt (tabela 1) erau în prealabil calcinate oxidant, supunîndu-se extracției un material total diferit de cel menționat [18].

Cercetînd condițiile pentru o dizolvare analitică a Pt din concentrate, s-a constatat [20] că la micșorarea consumului de acid, cît și la diluarea HCl solubilizarea metalului nobil este incompletă (fig. 1). Pentru a se stabili necesarul minim de oxidant, s-a urmărit efectul cantității de oxidant asupra solubilizării platinei în timp (fig. 2). Excesul de oxidant asigură o solubilizare mai avansată a platinei, numai în primele stadii ale atacului (durate pînă la 1 oră), în continuare, acest efect scade, încît după 2 ore curbele randamentelor de extracție se suprapun [20].

Oxidarea HCl fiind în funcție de oxigenul prezent, rezultă [20] că aceasta nu provine numai din reacția de descompunere termică a H_2O_2:

$$2\,H_2O_2 \rightleftharpoons 2\,H_2O + O_2 \qquad (1)$$

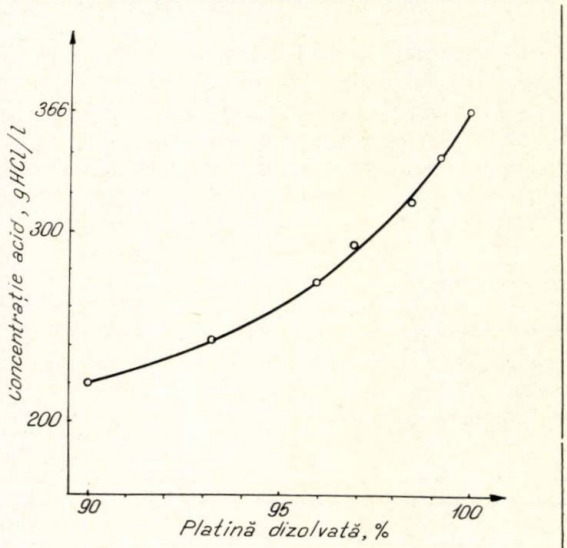


Fig. 1. Variația solubilizării platinei din concentrate în funcție de concentrația HCl.

Tabela 1

ANALIZA PRIN SPECTRE DE EMISIE A CONCENTRATELOR DE PLATINĂ

Element	Pt	Al	Si	Fe	Mg	Ca	Cu
Conținut, %	zeci proc.	elem. bază	proc.	$10^{-1}-1$	$10^{-1}-1$	$10^{-1}-1$	$10^{-1}-1$

Element	Ni	Pb	Zn	Co	Mo	Sn	Cr	Mn	B
Conținut, %	$10^{-1}-1$	$10^{-1}-1$	$10^{-1}-1$	10^{-1}	10^{-1}	10^{-1}	$10^{-2}-10^{-1}$	10^{-2}	10^{-2}

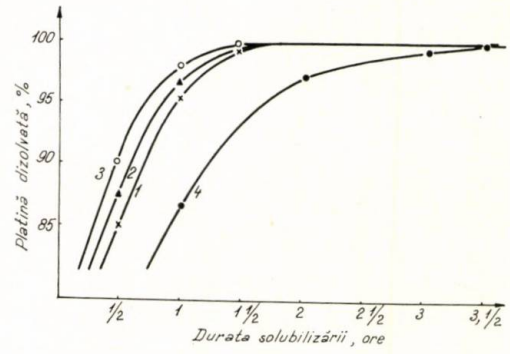


Fig. 2. Solubilizarea platinei din concentrate în funcţie de adaosul oxidant:
1 — stoichiometric.; *2* — 200%; *3* — 300% H_2O_2; *4* — HNO_3 conc. ($HCL : HNO_3 = 3 : 1$).

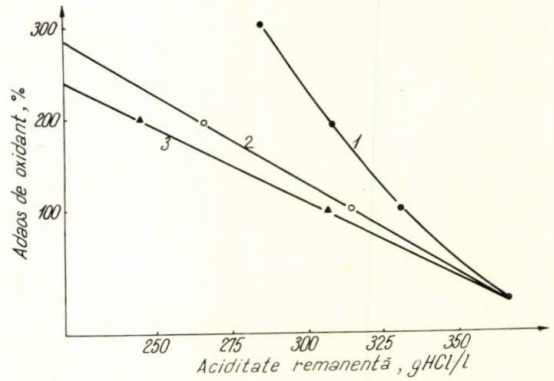


Fig. 3. Variaţia „acidităţii remanente" în funcţie de consumul de oxidant (1) şi în prezenţa platinei (3); valori teoretice (2).

fiind posibilă şi o descompunere catalitică [6] datorită cristalitelor de platină:

$$H_2O_2 \rightleftharpoons 2\,OH \qquad (2)$$

$$OH + H_2O_2 \rightleftharpoons HO_2 + H_2O \qquad (3)$$

$$HO_2 + H_2O_2 \rightleftharpoons OH + H_2O + O_2 \qquad (4)$$

Descompunerea catalitică apare cu o contribuţie importantă în proces;

S-au făcut în aceleaşi condiţii oxidări „oarbe" ale HCl conc. şi oxidări în prezenţa concentratului platinic, urmărind „aciditatea remanentă" — cantitatea de HCl rămas după efectuarea oxidării (fig. 3) [20]. Raportînd la valorile teoretice (fig. 3, curba *2*), se constată că, în absenţa platinei, oxidarea HCl are loc într-o măsură mai mică, procesul decurgînd cu atît mai incomplet cu cît concentraţia oxidantului este mai mare. Aceasta s-ar putea datora fie unor „pierderi" de oxigen din masa de reacţie, în cazul cînd reacţia (1) decurge mult mai rapid decît reacţia de oxidare a HCl:

$$4\,HCl + O_2 \rightleftharpoons 2\,Cl_2 + 2\,H_2O \qquad (5)$$

fie echilibrului stabilit în reacţia (5), clorul rămas în soluţie limitînd oxidarea unor noi cantităţi de acid. În condiţiile aceloraşi „pierderi" de oxigen,

Tabela 2

ANALIZA SPECTRALĂ A REZIDUULUI USCAT A „ACIDULUI BRUT"

Element	Pt	Al	Si	Fe	Mg	Ca	Cu	Ni
Conţinut, %	elem. bază	10^{-1} — 1	10^{-3} — 10^{-2}	10^{-1}	10^{-1}	10^{-1}	10^{-2} — 10^{-1}	10^{-2} — 10^{-1}

Element	Pb	Zn	Co	Mo	Sn	Cr	Mn	B
Conţinut, %	10^{-2}	10^{-3} — 10^{-2}	10^{-3}	10^{-3} — 10^{-2}	10^{-3}	10^{-3} 10^{-2}	10^{-3}	$< 10^{-3}$

Tabela 3

INFLUENŢA *p*H-ULUI LA PRECIPITAREA CU AMONIAC ASUPRA PURITĂŢII $(NH_4)_2$ $[PtCl_6]$ ŞI A CANTITĂŢII DE Pt RĂMASĂ ÎN SOLUŢIA-MAMĂ

*p*H precipitare	Conţinut, %							Pt în soluţie, g/l
	Al	Si	Fe	Ca	Mg	Cu	Ni	
3,0	10^{-1}	10^{-2}—10^{-1}	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}—10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}—10^{-1}	
2,0	10^{-2}	10^{-3}—10^{-2}	10^{-2}—10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}—10^{-2}	10^{-3}—10^{-2}	10^{-1}	0,022
1,65	10^{-3}—10^{-2}	10^{-3}	10^{-3}—10^{-2}	10^{-2}	10^{-3}—10^{-2}	—	—	0,095
1,30	10^{-3}—10^{-2}	10^{-3}	10^{-3}—10^{-2}	10^{-2}	10^{-3}—10^{-2}	—	—	0,150

în prezența concentratului platinic, cantitatea de HCl oxidată este mult mai mare decît cea calculată pe baza reacțiilor (1) și (5). Rolul catalitic al cristalitelor de platină în oxidarea HCl în fază gazoasă a fost stabilit [20], în cazul de față pe suprafața cristalelor desfășurîndu-se intens descompunerea catalitică a H_2O_2 [6], care determină cantitatea de HCl oxidat. Clorul rezultat reacționează cu alți centri ai suprafeței metalului nobil:

$$Pt + 2\,Cl_2 + 2\,HCl \rightleftharpoons H_2[PtCl_2] \qquad (6)$$

S-a determinat [20] că în procesul de oxidare HCl cu H_2O_2 contribuția „oxigenului catalitic" este de circa 1/3 în cazul adaosului minim de oxidant și de 1/2 la adaosul maxim de H_2O_2. Cantitatea de oxigen rezultat prin descompunere catalitică în unitatea de timp variază în funcție de raportul H_2O_2: Pt, concordant cu cercetări mai vechi, referitoare la procese de oxidare cu totul diferite [21].

În condițiile atacului cu apă regală neavînd loc procesele catalitice amintite, solubilizarea platinei decurge mai lent, fiind necesar un timp aproape dublu pentru atingerea valorii maxime (fig. 2, curba *4*).

Adoptînd o extracție în trepte și contracurent, se realizează un consum eficace a HCl liber, obținînd un acid cloroplatinic „brut", care conține numeroase impurități (tabela 2). Reziduul spălat conține încă $10^{-3} - 10^{-2}$% Pt.

Separarea platinei din soluții cu Zn, Al sau Mg, bine cunoscută în literatură [4, 12, 13, 18, 22, 23], nu asigură un produs pur, iar folosirea anioniților puternic bazici este contraindicată, datorită existenței unei cantități importante de HCl liber în „acidul brut". Aceasta, permite însă separarea platinei sub formă de cloroplatinat de amoniu, prin neutralizare cu amoniac [20], metodă necitată în literatură. Prin aceasta se realizează o purificare eficientă, chiar după prima precipitare. S-a urmărit influența *p*H asupra purității produsului (tabela 3).

La *p*H-uri mici puritatea este satisfăcătoare, impuritățile sînt de ordinul 10^{-3}, cu excepția metalelor alcalino-pămîntoase. Se remarcă absența Cu și Ni, în schimb precipitarea la aceste *p*H-uri duce la „pierderi" mai mari de platină în soluția-mamă.

Prin calcinarea controlată a cristalelor de cloroplatinat [24] se obține burete de platină, care este dizolvat în același mod în HCl + H_2O_2, precipitîndu-se cu amoniac cristale de cloroplatinat pure, din „acidul pur" rezultat la dizolvare.

În cursul dizolvării se constată o impurificare cu Si, Cu Pb și Zn și o limitată creștere a celorlalte impurități din reactivi și vase. Prin precipitarea sării de amoniu se atinge o puritate superioară cristalelor de sare obținută din $H_2[PtCl_6]$ p.a., justificînd eficacitatea modului de lucru propus.

Tabela 4

ANALIZA „ACIDULUI PUR" ȘI A CLOROPLATINATULUI DE AMONIU

Produsul	„Acidul pur"	$(NH_4)_2$ [$PtCl_6$] precipitat din	
		„Acidul pur"	$H_2[PtCl_6]$ p.a.
Element	Conținut, %		
Al	10^{-2}	10^{-3}—10^{-2}	10^{-3}—10^{-2}
Si	10^{-2}—10^{-1}	10^{-3}	10^{-3}
Fe	10^{-3}—10^{-2}	10^{-3}	10^{-3}—10^{-2}
Ca	10^{-2}—10^{-1}	10^{-3}	10^{-3}
Mg	10^{-2}	10^{-3}	10^{-3}
Cu	10^{-3}	—	10^{-3}
Pb	10^{-2}	—	10^{-3}
Zn	10^{-3}—10^{-2}	—	—

Recuperarea platinei din soluțiile-mame (de la prima și a doua precipitare a cloroplatinatului de amoniu) și din apele de spălare a cristalelor se face prin reducere cu zinc [1, 4, 13, 22, 23]. După reducere nu se detectează colorimetric Pt în soluție, concentratul Pt — Zn recirculîndu-se la faza de dizolvare a platinei din concentrate.

Datele obținute permit stabilirea unui mod de lucru pentru prelucrarea concentratelor platinice în vederea obținerii platinei foarte pure. Prezența paladiului, rhodiului și iridiului în concentrate impune reconsiderarea fazelor de separare a platinei ca sare de amoniu în modul arătat.

Bibliografie

1. Papademetriou, T. și Grasso, J. R. În: Engelhard Ind. Technical Bull. 10, 4, 1970, p. 121.
2. * * * În: Chem. I Age **97**, 1967, p. 2479.
3. * * * Ullmanns Encyklopedie der technischen Chemie, Ed. Urban-Schwarzenberg, München-Berlin, **14**, 1963, p. 23.
4. Kolthoff, I. M. și Elving, J. P. Treatise on Analytical Chemistry. Ed. Interscience Publ., New -York — London, **8**, 1963, p. 387.
5. Kögler, H. Patent R.D.G. 23.017 1962.
6. Pascal, P. Nouveau Traité de Chimie Minérale, Ed. Masson, Paris, 19, 1958, p. 710; 744- **13**, p. 559.
7. Plaksin, I. N. Metallurgia blagorodnih metallov, Ed. Metalurghizdat, Moskva, 1958, p. 344.
8. Appel, H. Patent S.U.A. 2840877, 1958.
9. Tucker, E. Patent S.U.A. 2805941 1957.
10. Osaka Titanium Co — Bunseki Kagaku **10**, 1961, p. 119.
11. Vasilev, Kr. În: Him i Ind. **39**, 1, 1967, p. 10.
12. Ghinsburg, S. I. sub red. Rukovodstvo po himiceskomu analizu platinovih metallov i zolota, Ed. Nauka, Moskva, 1965, p. 92.
13. Beamish, F. E. The Analytical Chemistry of Noble Metals, Ed. Pergamon Press, Oxford, 1966 p. 26.
14. Haffty, J., Riley, L. B. În: Talanta **15**, 1968, p. 1, 111.
15. Simonsen A. În: Anal. Chim. Acta **49**, 2, 1970, p. 368.
16. Blume, H. și colab. În: Chem. Tech. Berlin, **10**, 7, 1964, p. 12.
17. Wagner, E. Zeisch. f. Anal. Chem. **147**, 1955 p. 18.
18. Laporte, Chem. Lt. Patent belgian 653225, 1965.
19. Marcus, D. și Ozarchevici, H. Al 39-lea Congres de Chimie Industrială, București, II 1970, p. 8, 55.
20. Marcus, D. Teză doctorat Institutul politehnic — Iași, 1971, p. 168.
21. Suito, Y. În: Rev. Phys. Chem. Japan **15**, 1941, p. 11.
22. Blackmore, A. P., Marks, A. M. și Beamish ,F. E. În: Anal. Chem. 24, nr. 11 1952, p. 1815.
23. Furman, H. Standard Metods of Chemical Analysis, Ed. Van Nordstrand Comp., Princeton, New Jersey, 1962, p. 870.
24. Marcus, D. și Săndulescu, D. În: Rev. Chim. București, **22**, nr. 12, 1971, p. 725.

✧ ✧ ✧ CRONICĂ ✧ ✧ ✧

51 de ani de existență a fabricii de medicamente și produse chimice TERAPIA din Cluj

În zilele de 10 și 11 decembrie 1971, la fabrica „Terapia" din Cluj a avut loc un simpozion științific festiv, cu prilejul aniversării a 51 de ani de activitate a acestei importante unități industriale cu profil de producție a medicamentelor și produselor chimice.

Au participat cadre de conducere din Centrala industrială de medicamente și coloranți, Institutul de cercetări chimice, precum și din institutele de învățământ superior, institutele de cercetări cu profil medical, farmaceutic, agronomic etc., profesori din cadrul învățământului superior, specialiști din industria de medicamente, medici, farmaciști, agronomi, medici veterinari etc.

Manifestarea științifică festivă a prilejuit o trecere în revistă a realizărilor obținute, precum și un schimb util de păreri privind perspectivele extinderii, amplificării și diversificării cercetării și producției de sinteză, biosinteză și condiționare a medicamentelor din această complexă unitate industrială.

În cuvîntul de deschidere, directorul fabricii Terapia, Ștefan Mureșan, a relatat evoluția cercetării și producției industriale de-a lungul celor cinci decenii de activitate, arătînd rolul important în producția de medicamente din țara noastră al acestei unități cu îndelungată tradiție în producția de medicamente. Înființarea și dezvoltarea unei unități de producție a medicamentelor în Cluj au fost favorizate și de climatul universitar și științific existent în acest centru de învățămînt.

Producția de medicamente la fabrica Terapia, în 1970, a atins un volum ce reprezintă o creștere de peste 20 ori față de anul 1948 sau de 25 de ori față de anul 1938, volumul beneficiilor a crescut față de anul 1960 de 65 ori, iar productivitatea muncii cu 220%. În prezent, se produce o gamă largă de medicamente de mare eficiență terapeutică, la un nivel calitativ comparabil cu produsele similare pe piața mondială din seria antibioticelor de sinteză, substanțe psihotrope, analgezice, anestezice locale, vitamine, antituberculostatice, hormoni steroizi, neuroleptice, anticonvulsivante, antiparkinsoniene, anticoagulante, hemostatice, vasodilatatoare, hipotensive, diuretice, antispastice, antiseptice, laxative, coleretice, substanțe cu rol metabolic, precum și o gamă largă de produse zoo-veterinare, intermediari pentru antibiotice de semisinteză și alte produse chimice. Ponderea exportului în producția globală reprezintă 30%; produse cu marca fabricii Terapia fiind solicitate atît în țările socialiste, cît și în alte țări ale lumii.

Nivelul atins în dezvoltarea și diversificarea producției la fabrica Terapia se datorește politicii clarvăzătoare promovată de partidul nostru pentru industrializarea țării și dezvoltarea cu precădere a unor ramuri printre care și chimia, iar în cadrul acesteia industria de medicamente. Prin investițiile alocate, întreprinderea și-a adaptat producția la cerințele moderne impuse de revoluția tehnico-științifică contemporană, utilizînd din plin potențialul tehnic și științific existent în țara noastră.

Întreaga producție actuală a fabricii Terapia se realizează pe baza cercetării indigene, fără importuri de licențe. Progresul realizat, precum și perspectivele acestei complexe unități industriale au fost puternic influențate de volumul și calitatea cercetării științifice atît din cadrul laboratoarelor de cercetări proprii, cît și din Institutele de cercetări de specialitate cu care se colaborează în permanență pentru obținerea de noi produse și tehnologii, ca: Institutul de cercetări chimico-farmaceutice, Institutul medico-farmaceutic cu clinicele sale, Institutul de chimie și altele.

Un aport important la înnoirea tehnologiilor de fabricație, diversificarea producției și ridicarea calității produselor au adus specialiștii Institutului de cercetări chimico-farmaceutice, Institutul de control al medicamentelor și cercetări farmaceutice, precum și numeroși oameni de știință, cadre didactice, șefi de catedră, cercetători din municipiul Cluj și din alte centre universitare.

Creșterea eficienței economice a producției a fost influențată și de realizarea unui program vast de modernizare, automatizare și optimizare a proceselor tehnologice, dublat de un riguros control al calității producției în concordanță cu cele mai exigente norme de calitate din țară și din străinătate. Exigența laboratoarelor de analiză și control bine utilate și încadrate cu personal de înaltă calificare, colaborarea fructuoasă cu institutele de specialitate din cadrul Ministerului Industriei Chimice, Ministerul Sănătății și Ministerului Învățămîntului au contribuit la ridicarea continuă a calității medicamentelor.

Sprijinul permanent și înalta înțelegere a organelor de partid și a conducerii M.I.Ch au garantat baza materială și morală a progresului continuu, realizat în toate direcțiile, de colectivul de muncitori, tehnicieni, ingineri și funcționari al acestei întreprinderi.

În cadrul simpozionului științific festiv s-au prezentat 48 de comunicări științifice privind lucrări de cercetare din domeniul sintezei, semisintezei și biosintezei, extracția de principi activi din plante, condiționarea de medicamente în forme moderne, analiză chimică și fizică, farmacologie, farmacodinamie, îmbunătățirii condițiilor de muncă, efectelor secundare ale medicamentelor, valorificării florei indigene, optimizare economică etc., la un înalt nivel științific. La discuții au luat cuvîntul numeroși oameni de știință, profesori universitari conducători de fabrici și instituții, cercetători, specialiști din uzine etc., care au relevat rolul multiplu al activității de la fabrica Terapia și Institutul de cercetări chimico-farmaceutice — filiala Cluj, în viața economică și științifică a municipiului Cluj și, în același timp, au subliniat aportul acestei uzine în asigurarea terapeuticei actuale cu medicamente de înaltă eficiență economică și terapeutică.

Întreaga manifestare a constituit un prilej de retrospectivă critică și de analiză științifică a numeroase probleme și realizări de ordin divers, de prezentare și discutare a perspectivelor de dezvoltare în următorii ani ai acestei complexe unități industriale.

■ ■ ■

Joseph, R. Clark* Donald, F. Othmer**

UTILIZAREA CENUȘILOR ZBURĂTOARE ÎN PROCESUL DE TRATARE A APELOR

În condițiile dezvoltării industriale într-un ritm tot mai rapid, precum și ale creșterii gradului de civilizație, problemele puse de depoluare a mediului devin din ce în ce mai necesare și, în același timp, greu de rezolvat.

În căutarea de noi soluții pentru depoluarea și limpezirea unor ape, autorii au reușit cu cîțiva ani în urmă să sintetizeze un nou coagulant, folosind ca materie primă cenușile zburătoare. În prezent, în S.U.A., doar 1/6 din cenușa zburătoare rezultată în procesele de ardere a combustibililor în cazane își găsește utilizare ca material de umplutură ușor. Circa 50 mil. t rămîn disponibile pentru a fi folosite, la prețuri foarte scăzute.

În pirezent, tratamentul cu coagulanți reprezintă unul dntre cele mai eficiente mijloace de limpezire a apelor folosite în scopuri industriale, menajere sau a apelor reziduale. Limpezirea duce la eliminarea turbidității și a coloratiei. Substanțele care trebuie îndepărtate sînt: nămolul coloidal, argila, unele forme minuscule de substanțe organice, plante și microorganisme.

Tratamentul cu coagulanți pentru îndepărtarea acestora decurge în două etape: *a)* în prima etapă are loc dizolvarea coagulantului sub agitare, pentru a fi dispersat rapid în apă; *b)* în a doua etapă, procesul de floculare duce la aglomerarea particulelor foarte mici în flacoane hidratate de dimensiuni suficiente pentru a se putea depune rapid.

Utilizarea cenușilor zburătoare drept coagulanți se bazează pe acțiunea acestora ca agenți de floculare și materiale adsorbante. Eficiența acestor cenuși tratate se manifestă la: *a)* adsorbția substanțelor organice; *b)* îndepărtarea fosfaților; *c)* condiționarea nămolurilor reziduale; *d)* mărirea vitezei de depunere a suspensiilor.

Pentru obținerea acestor coagulanți, cenușa zburătoare, separată din gazele de ardere în cicloane și filtre electrice Cottrele, este supusă unui proces de activare printr-un tratament cu soluții apoase de acid sulfuric sau clorhidric.

La utilizarea imediată, cenușa tratată se lasă să se decanteze, masa solidă constituind coagulantul.

În cazul în care coagulantul trebuie transportat, materialul tratat cu acid se supune unui proces de deshidratare în vederea uscării.

O variantă îmbunătățită s-a obținut prin adăugarea unui polielectrolit, la cenușile tratate cu acid.

Verificările cu diversele forme de coagulanți pe bază de cenuși zburătoare tratate, obținute în laborator, au permis aprecierea că eficiența acestora se situează mult peste eficiența coagulanților utilizați obișnuit în practică.

O apă tratată cu un coagulant pe bază de cenușă și polielectrolit, agitată timp de 30 min, duce aproape imediat la depunerea unui precipitat floconos extrem de greu. Turbiditatea inițială 98% se reduce pînă la 100%, consumurile chimice de oxigen și biochimice se reduc de la 50 la 90%, în timp ce ionii fosfați și polifosfați sînt complet îndepărtați.

Astfel, tratarea unei ape reziduale, ale cărei caracteristici sînt: turbiditatea 165° de turbiditate, CBO—260, CCO—830, cu un coagulant a cărei compoziție este: 40 p.p.m. cenușă zburătoare tratată în prealabil cu acid sulfuric, 2 p.p.m. amidon modificat, 115 p.p.m. alaun și 800 p.p.m. oxid de calciu, a condus la micșorarea turbidității pînă la 19° de turbiditate, a C.B.O. pînă la 75 și a C.C.O. pînă la 121.

În cazul tratării unei ape de rîu al cărui *p*H este 6,8 și care conține 0,35 p.p.m. ortofosfați și 5,01 metafosfați, cu un coagulant obținut din 200 p.p.m. cenușă zburătoare tratată cu acid sulfuric, 30 p.p.m. alaun, 10 p.p.m. oxid de calciu, 1 p.p.m. aluminat de sodiu și 3 p.p.m. acid alchil arilsulfonic, ortofosfații au fost eliminați pînă la un conținut de 0,001 p.p.m., iar metafosfații pînă la 0,001 p.p.m.

Timpul de tratare cu coagulant a acestor ape a fost de 30—50 min, față de 8—24 ore cît necesită operația convențională. Deci, folosirea noilor tipuri de coagulanți își manifestă utilitatea și prin reducerea timpului de desfășurare a procesului, acest lucru contribuind în mod direct la mărirea capacității instalațiilor de tratare a apelor și, în mod corespunzător, la reducerea prețului de cost.

Avantajele utilizării coagulanților pe bază de cenuși zburătoare tratate cu acizi și îmbunătățiți prin adăugarea unor polielectroliți în procesele de limpezire a apelor sînt evidente, față de coagulanții clasici.

În comparație cu procedeele convenționale, acestea sînt:

1. Necesarul de capital reprezintă pînă la 20% din valoarea cheltuită pentru instalațiile convenționale, aceasta depinzînd de facilitățile existente, de gradul de tratamente necesare, precum și de alte circumstanțe.

* New-York, S.U.A.,
** Institutul politehnic-Brooklyn New-York, S.U.A.

2. Uşurinţa de transformare a instalaţiilor existente de tratare primară şi secundară, la un nivel echivalent tratamentului terţiar, scurtează timpul necesar pentru tratarea apelor poluate sau pentru a permite recuperarea mai rapidă a apelor reziduale în perioadele de secetă mare sau de crize în aprovizionarea cu apă.

3. Preţurile de cost pentru exploatare şi întreţinere reprezintă, în medie, mai puţin de o treime din preţurile corespunzătoare pentru procesele convenţionale.

4. Clorurarea efluentului final poate fi adesea eliminată în tratamentul apelor reziduale.

5. Instalaţia necesită suprafeţe de teren mult mai mici, factor deosebit de important în centrele aglomerate cu populaţie şi industrie.

6. Problemele puse de exploatarea instalaţiei sînt mult simplificate.

7. Îndepărtarea a 65% din materialele organice prezente în apele reziduale sanitare în circa 5 min, face să fie posibilă o rezolvare economică a depoluării acestor ape.

8. Eficacitatea tratamentului este superioară celei obţinute în procesele convenţionale, în cîteva direcţii importante: *a)* aproape 100% din corpurile solide aflate în supensie sînt îndepărtate. Limpezirea efluentului este echivalentă cu cea a apei distilate; *b)* îndepărtarea virusurilor şi a altor microorganisme este mai bună decît cea obţinută prin procesele convenţionale; *c)* îndepărtarea fosfaţilor este superioară celei obţinute prin procesele convenţionale.

9. Noile procese sînt uşor adaptabile la automatizarea instalaţiei.

Între 15 şi 19 mai 1972 vor avea loc la Ústí n. Labem, Cehoslovacia, un Simpozion internaţional de chimie a compuşilor heterociclici şi un simpozion de stat privind utilizarea calculatoarelor electronice în ingineria chimică.

Aceste simpozioane sînt organizate de Societatea cehoslovacă ştiinţifică şi tehnică şi Societatea cehoslovacă pentru industria chimică.

Comitetul de organizare:

Düm techniky ČVTS
Dvořákova 1
Ústi n. Labem
Cehoslovacia

C. Firoiu şi O. Ionescu

DESPRE TEORIA ŞI PRACTICA DEPUNERII ALIAJELOR PE CALE GALVANICĂ

Primele încercări de obţinere pe cale galvanică a unor aliaje datează din anul 1844 şi se datoresc lui Iacobi [1]. De atunci şi pînă în prezent, s-au obţinut, în condiţii de laborator, foarte multe aliaje binare şi ternare. Dintre acestea, însă, puţine au fost aplicate în practică, datorită fie calităţii necorespunzătoare, fie dificultăţilor de ordin tehnologic. În prezent, se fac numeroase cercetări în vederea stabilirii parametrilor convenabili pentru industrie. Eforturile depuse în acest sens sînt îndreptăţite de importantele avantaje pe care le prezintă aliajele obţinute electrochimic, în comparaţie cu cele obţinute prin procedeele pirometalurgice.

Astfel, procedeul electrochimic permite aplicarea unor straturi subţiri de aliaje avînd proprietăţi decorativ-protectoare cu mult superioare metalului de bază din care sînt confecţionate piesele şi aparatele. În felul acesta, se pot realiza însemnate economii de metale scumpe şi deficitare.

Aliajele obţinute galvanic posedă în numeroase cazuri proprietăţi superioare privind conductivitatea, magnetismul, semiconductivitatea etc.

Prin modificarea condiţiilor de electroliză se poate obţine, pentru un sistem dat, o gamă foarte largă de aliaje.

În sfîrşit, o dată pus la punct procesul tehnologic, obţinerea aliajului dorit se realizează în condiţii de muncă mult mai avantajoase, decît în celelalte procedee.

Abordarea aspectului teoretic privind obţinerea aliajelor pe cale galvanică s-a făcut mult mai tîrziu. Lucrările lui Kremann din 1914 [2] şi ale lui Foerster din 1915 [3] pot fi considerate primele lucrări care tratează mai atent relaţia dintre potenţialele de echilibru şi potenţialele de descărcare ale ionilor metalici, precum şi relaţia dintre curbele de polarizare a aliajelor şi curbele de polarizare a metalelor depuse separat.

Pe baza datelor apărute în literatura de specialitate în acest domeniu, Brenner [4] publică în 1963 o amplă monografie.

În cele ce urmează sînt prezentate principalele aspecte teoretice şi practice legate de depunerea galvanică a aliajelor.

I. CĂILE DE APROPIERE A POTENŢIALELOR DE DESCĂRCARE

Pentru depunerea simultană a două sau mai multor metale este necesar ca potenţialele lor de descărcare să fie egale:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \ldots\ldots \qquad (1)$$

$$\varepsilon_1^0 + \frac{RT}{z_1 F} \ln a_1 - \eta_{i1} = \varepsilon_2^0 + \frac{RT}{z_2 F} \ln a_2 - \eta_{i2} = \qquad (2)$$

unde:

ε_1, ε_2... sînt potenţialele de descărcare (dinamice) ale ionilor metalici 1, 2, ... ;

ε_1°, ε_2°... — potenţialele standard ale aceloraşi ioni metalici;

a_1, a_2, ... — activităţile ionilor metalici 1, 2 ... în soluţie;

η_{i1}, η_{i2}... — polarizaţiile care apar la descărcarea ionilor metalici 1, 2 ... ;

z_1, z_2, ... — valenţele ionilor metalici 1, 2, ... ;

R — constanta generală a gazelor;

T — temperatura absolută la care se face electroliza;

F — constanta lui Faraday.

Din examinarea ecuaţiei (2) se vede că egalizarea potenţialelor de descărcare depinde de: potenţialele standard, activitatea (concentraţia) ionilor din soluţie, temperatura de lucru şi polarizaţiile de descărcare ale cationilor respectivi.

Ţinînd seama de potenţialele standard şi de polarizaţiile de descărcare, la electroliza unei soluţii care conţine ionii a două metale M_1 şi M_2 se disting patru cazuri:

a. Potenţialele standard sînt apropiate, iar depunerea metalelor are loc cu polarizaţii neînsemnate (fig. 1*a*).

Ca exemplu se dă plumbul şi staniul, ale căror potenţiale standard sînt, respectiv, egale cu —0,13 V şi —0,14 V.

b. Potenţialele standard sînt apropiate, însă polarizaţia metalului mai electronegativ M_2 este mai mare decît polarizaţia metalului mai electropozitiv M_1 (fig. 1*b*).

c. Potenţialele-standard sînt destul de diferite, însă polarizaţia metalului M_1 este mai mare decît polarizaţia metalului M_2 (fig. 1*c*).

d. Potenţialele-standard sînt foarte distanţate, iar polarizaţiile ambelor metale au aproximativ aceeaşi valoare (fig. 1 *d*).

Din examinarea curbelor de polarizare a metalelor prezentate în figura 1 se constată următoarele:

— descărcarea simultană a celor două specii de ioni din soluţii de săruri simple este posibilă numai în cazurile *a*, *b* şi *c*;

— variaţia compoziţiei aliajelor în funcţie de densitatea de curent depinde de poziţia reciprocă a curbelor de polarizare (rămîne practic constantă pentru cazul *a*, creşte concentraţia componentului mai electropozitiv pentru cazul *b* şi creşte concentraţia componentului mai electronegativ pentru cazul *c*);

— sistemele care aparţin cazului *d* nu pot servi la obţinerea aliajelor din soluţii de săruri simple, deoarece, oricît s-ar mări densitatea de curent, nu se realizează egalizarea potenţialelor de descărcare.

Se descriu în continuare căile de apropiere a potenţialelor de descărcare pentru cazurile menţionate.

1. Variaţia concentraţiei (activităţii) ionilor metalici în electrolit

Modificarea concentraţiei ionilor metalici poate fi folosită numai pentru electroliţii care conţin sărurile simple ale meta-

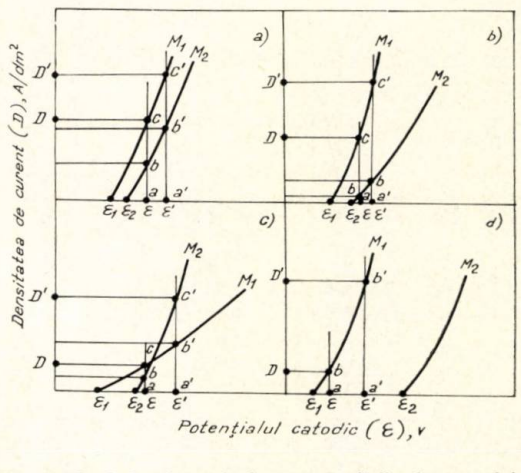


Fig. 1. Curbele de polarizare catodică ale metalelor M_1 şi M_2 pentru patru cazuri posibile în soluţii de săruri simple.

lelor respective (cazurile *a*, *b* şi *c*). Într-adevăr, conform expresiei potenţialului de electrod, mărirea sau micşorarea de 10 ori a activităţii (concentraţiei) ionilor monovalenţi, deplasează, la temperatura de 25°C, potenţialul de echilibru în sens pozitiv sau negativ, cu 0,059 V. Variaţia activităţii de 100 ori modifică potenţialul cu 0,120 V, de 1 000 ori cu 0,170 V ş.a. Totuşi, potenţialele standard ale metalelor a căror depunere simultană interesează pot să se deosebească între ele chiar cu mai mult de 2 V. Apropierea potenţialelor de descărcare, în aceste cazuri, prin modificarea concentraţiei cationilor în electrolit, este imposibilă. Dacă, de exemplu, aliajul aur-zinc ar prezenta interes practic, atunci, pentru obţinerea lui la o concentraţie în soluţie de 10 g/l aur, ar fi necesară o concentraţie de zinc de:

$$\overset{\circ}{\varepsilon}_{Au} + \frac{2{,}303\,RT}{3F}\lg C_{Au} = \overset{\circ}{\varepsilon}_{Zn} + \frac{2{,}303\,RT}{2F}\lg C_{Zn}$$

$$\lg C_{Zn} = \frac{\overset{\circ}{\varepsilon}_{Au} - \overset{\circ}{\varepsilon}_{Zn} + \frac{2{,}303\,RT}{3F}\lg C_{Au}}{\frac{2{,}303\,RT}{2F}} =$$

$$= \frac{1{,}68 - (-0{,}76) - 0{,}116}{0{,}029} = 80$$

$$C_{Zn} = 10^{80}\ \text{mol/l sau} \sim 10^{82}\ \text{g/l}.$$

Se înţelege că rezultatul obţinut este lipsit de sens fizic, deoarece concentraţii aşa de mari de metal în soluţie nu pot fi realizate.

Pentru cazul *b* se recurge la unul din mijloacele descrise la punctele 2, 3 şi 4.

2. Folosirea agenţilor de complexare

Agenţii de complexare sînt foarte mult folosiţi la obţinerea aliajelor. Acţiunea acestor substanţe se manifestă prin deplasarea diferenţiată a potenţialelor de echilibru spre valori negative, permiţînd în felul acesta apropierea lor (de la ε_1 la ε_1' pentru metalul M_1 şi de la ε_2 la ε_2' pentru metalul M_2) (fig. 2). Afară de aceasta, potenţialele de descărcare în astfel de electroliţi cresc foarte mult cu densitatea de curent ΔD ($\Delta\varepsilon_1'$ faţă de $\Delta\varepsilon_1$ şi, respectiv $\Delta\varepsilon_2'$ faţă de $\Delta\varepsilon_2$) (fig. 2).

Se folosesc pentru complexare atît substanţe organice, cît şi substanţe anorganice, cum ar fi: citraţi, tartraţi, amine, aminoacizi, cianuri, tiosulfaţi, pirofosfaţi etc.

Din examinarea tabelei 1 [5] se vede că potenţialele de echilibru ale metalelor complexate sînt mai negative, iar

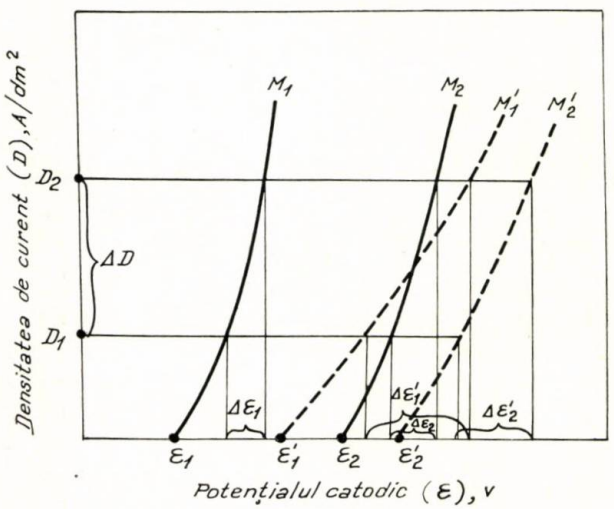


Fig. 2. Influenţa agenţilor de complexare asupra potenţialelor de echilibru şi de descărcare ale metalelor M_1 şi M_2:

$\varepsilon_1 M_1$ şi $\varepsilon_2 M_2$ — curbele de polarizare catodică ale metalelor M_1 şi M_2 din soluţii de săruri simple;

$\varepsilon_1' M_1'$ şi $\varepsilon_2' M_2'$ — curbele de polarizare catodică ale metalelor M_1 şi M_2 în soluţii cu agenţi de complexare.

diferenţa dintre ele este mai mică decît în cazul metalelor necomplexate. Astfel, diferenţa între potenţialele zincului şi mercurului scade de la 1,55 V (metalele nu sînt complexate) la 0,89 V (metalele sînt complexate sub formă de cianuri).

Diferenţa de potenţiale se poate micşora şi mai mult prin scăderea concentraţiei metalului ce se depune mai uşor şi creşterea concentraţiei celuilalt, prin variaţia concentraţiei agentului de complexare şi prin folosirea mai multor tipuri de complecşi. În tabela 2 [6] sînt prezentate potenţialele de echilibru şi potenţialele dinamice (de descărcare) pentru densitatea de curent 0,5 A/dm², la obţinerea aliajului cupru-zinc din electroliţi cu diferite tipuri de agenţi de complexare. Se observă că prin complexarea celor două metale se apropie atît potenţialele de echilibru, cît şi potenţialele dinamice. De remarcat micşorarea sensibilă a diferenţei dintre potenţialele dinamice, în cazul ionilor complexaţi. Totuşi, deşi diferenţa acestor potenţiale este de acelaşi ordin de mărime, nu în toate cazurile se obţin depuneri satisfăcătoare. Fiecare agent de complexare are un efect specific ce nu poate fi apreciat numai pe baza valorilor potenţialelor de electrod. În exemplul luat (cupru-zinc), băile de cianuri dau depunerile de cea mai bună calitate, cele de pirofosfaţi şi gliceraţi relativ bune, iar restul de băi dau depuneri de calitate discutabilă.

Folosirea substanţelor de complexare are şi dezavantaje. În cazul adsorbţiei lor pe catod, depunerile sînt mai lucioase, dar puternic tensionate, din care cauză compuşii cu greutate moleculară mare trebuie evitaţi. Un alt dezavantaj se referă la metalele cu potenţialele-standard foarte negative, în cazul cărora prin complexare, are loc o deplasare a potenţialelor spre valori şi mai negative, ceea ce duce la randamente de curent foarte mici (cazul cromului şi manganului). În sfîrşit, dificultăţi de depunere din complecşi au loc şi în cazul metalelor puternic electropozitive. Metalele platinice, de exemplu, se depun din soluţii de cianuri cu randamente extrem de mici.

3. Folosirea substanţelor superficial-active

Fiind folosite în cantităţi mici, substanţele superficial-active nu afectează potenţialele de echilibru ale metalelor, în schimb măresc considerabil polarizaţia. Există situaţii în care aceste adaosuri acţionează numai asupra polarizării metalului mai electropozitiv, determinînd o apropiere a potenţialului acestuia de potenţialul metalului mai electronegativ. Un exemplu în acest sens îl constituie influenţa gelatinii la depunerea cuprului, plumbului şi a aliajelor lor din soluţii acide de tiosulfat (fig. 3) [7]. Din diagramă se vede că numai polarizaţia de depunere a cuprului este modificată de adaosul de gelatină.

Substanţele superficial-active acţionează prin adsorbţia lor, fie pe toată suprafaţa catodului, fie numai pe anumite porţiuni. În primul caz, descărcarea ionilor metalici se realizează prin pelicula de substanţă adsorbită, în cel de-al doilea caz — pe porţiunile rămase libere pe suprafaţa catodică. Şi într-un caz şi în celălalt descărcarea ionilor are loc la polarizări ridicate.

4. Folosirea procesului de depolarizare

Uneori, obţinerea aliajelor constituite din metale cu potenţialele-standard foarte distanţate între ele, se poate realiza folosind procesul de depolarizare. Ca exemplu clasic se menţionează descărcarea ionilor de sodiu pe catod de mercur în procesul de electroliză a soluţiilor de clorură de sodiu. Datorită fenomenului de depolarizare, într-o soluţie 1 N NaCl ionii de sodiu încep să se descarce vizibil la un potenţial mult mai electropozitiv decît cel de echilibru, şi anume —1,2 V, faţă de —2,7 V. Un alt exemplu îl constituie descărcarea simultană a ionilor de wolfram cu ionii de cobalt, nichel sau fier. Din soluţiile apoase, care conţin numai sarea de wolfram, nu este posibilă depunerea acestuia datorită potenţialului său foarte negativ (potenţialul-standard egal cu —1,1 V) [22].

II. ROLUL CURBELOR DE POLARIZARE ÎN DEPUNEREA ALIAJELOR

O teorie completă a depunerii aliajelor ar trebui să stabilească o legătură precisă între curbele de polarizare ale metalelor depuse separat şi curba de polarizare a aliajului lor.

Tabela 1

POTENȚIALELE DE ECHILIBRU ALE CÎTORVA METALE COMPLEXATE ÎN MEDIU BAZIC

Nr. crt.	Reacția de electrod	Potențialul de echilibru, *V*	Diferența de potențial față de potențialul standard, *V*
1	$Cr(OH)_3 + 3\ e^- = Cr + 3\ OH^-$	—1,3	0,56
2	$Zn(CN)_4^{2-} + 2\ e^- = Zn + 4\ CN^-$	—1,26	0,50
3	$H_2GaO_3^- + H_2O + 3\ e^- = Ga + 4\ OH^-$	—1,22	1,37
4	$ZnO_4^{2-} + 2H_2O + 2\ e^- = Zn + 4\ OH^-$	—1,216	0,45
5	$CrO_2^- + H_2O + 3\ e^- = Cr + 4\ OH^-$	—1,2	0,46
6	$WO_4^{2-} + 4\ H_2O + 6\ e^- = W + 8\ OH^-$	—1,05	0,96
7	$MoO_4^{2-} + 4\ H_2O + 6\ e^- = Mo + 8\ OH^-$	—1,05	0,85
8	$Cd(CN)_4^{2-} + 2\ e^- = Cd + 4\ CN^-$	—1,03	0,63
9	$HSnO_3^- + H_2O + 2\ e^- = Sn + 3\ OH^-$	—0,91	0,78
10	$Ni(NH_3)_6^{2+} + 2\ e^- = Ni + 6\ NH_3$	—0,47	0,22
11	$Hg(CN)_4^{2-} + 2\ e^- = Hg + 4\ CN^-$	—0,37	1,16
12	$Ag(CN)_2^- + e^- = Ag + 2CN^-$	—0,31	1,11
13	$Cu(NH_3)_2^+ + e^- = Cu + 2\ NH_3$	+0,12	0,22
14	$AgCN + e^- = Ag + CN^-$	+0,017	0,78
15	$Ag(NH_3)_2^+ + e^- = Ag + 2\ NH_3$	+0,373	0,43

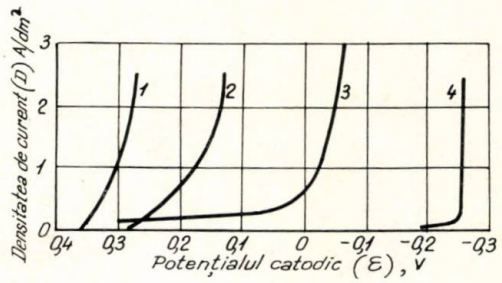


Fig. 3. Influența gelatinei la depunerea plumbului, cuprului și a aliajului cupru-plumb din soluții de tiosulfat:

1 — curba de polarizare a cuprului din electrolit fără adaos de gelatină; *2* — curba de polarizare a cuprului din electrolit cu 1 g/l gelatină; *3* — curba de polarizare a aliajului din electrolit cu 1 g/l gelatină; *4* — curba de polarizare a plumbului din electrolit cu 1 g/l gelatină.

Multă vreme s-a considerat că trasarea curbelor de polarizare ale metalelor individuale permite stabilirea condițiilor de depunere a aliajelor și calcularea compoziției acestora (fig. 4). Potrivit acestei idei, compoziția unui aliaj se presupune a fi dată de raportul ordonatelor corespunzătoare fiecărei curbe de polarizare $\left(\frac{FD}{FE}\right)$, ceea ce echivalează cu obținerea curbei de polarizare a aliajului *M* prin însumarea curbelor de polarizare a metalelor *K* și *L*.

Practic, nici un sistem de aliaje nu se supune acestei relații. Însumarea curbelor de polarizare presupune existența unei independențe de comportare a fiecărei specii de ioni în soluție. În realitate, în procesul de electrodepunere are loc o influență reciprocă a ionilor metalici. Nici cele mai simple cazuri de curbe de polarizare nu se pot însuma. De exemplu, suma curbelor de polarizare a unui metal din soluții 0,5 și 0,25 N, nu este egală cu curba de polarizare a aceluiași metal într-o soluție 0,75 N.

Comparația între curbele de polarizare a metalelor depuse separat (2 și 3) și curba de polarizare a aliajului 1 nu permite să se stabilească o relație între potențialele de descărcare individuale și potențialele de descărcare simultană ale metalelor. Pentru aceasta este necesară trasarea curbelor parțiale de polarizare 2′ și 3′, care se poate face dacă se cunoaște compoziția aliajului (fig. 5) [8].

Tabela 2

Nr. crt.	Formula complexului	Potențialele de echilibru, *V*		Potențialele dinamice la 0,5 A/dm², *V*		Diferența de potențiale între cupru și zinc, *V*	
		cupru	zinc	cupru	zinc	pentru potențiale de echilibru	pentru potențiale dinamice
1	$CuSO_4$ $ZnSO_4$	+0,285	—0,815	+ 0,261	—0,878	1,100	1,139
2	$Na_6Cu(P_2O_7)_2$ $Na_6Zn(P_2O_7)_2$	+0,082	—0,972	—1,102	—1,392	1,054	0,290
3	$Na_2Cu(C_2O_4)_2$ $Na_4Zn(C_2O_4)_3$	+0,093	—0,915	—1,016	—1,292	1,008	0,276
4	$Cu(NH_3)_4SO_4$ $Zn(NH_3)_4SO_4$	—0,080	—1,036	—1,042	—1,305	0,956	0,263
5	$NaCu(C_3H_5O_2)$ $Na_2Zn(OH)_4$	—	—	—1,262	—1,473	—	0,211
6	$Na_2Cu(CN)_3$ $Na_2Zn(CN)_4$	—0,620	—1,077	—1,448	—1,424	0,457	0,024
7	K_2CuCl_3 $ZnSO_4$	+0,162	—0,815	—1,054	—0,878	0,977	0,176
8	$Na_3Cu(S_2O_3)_2$ $ZnSO_4$	—0,120	—0,815	—1,155	—0,878	0,695	0,276
9	$KCu(CNS)_3$ $ZnSO_4$	—0,315	—0,815	—1,225	—0,878	0,500	0,347

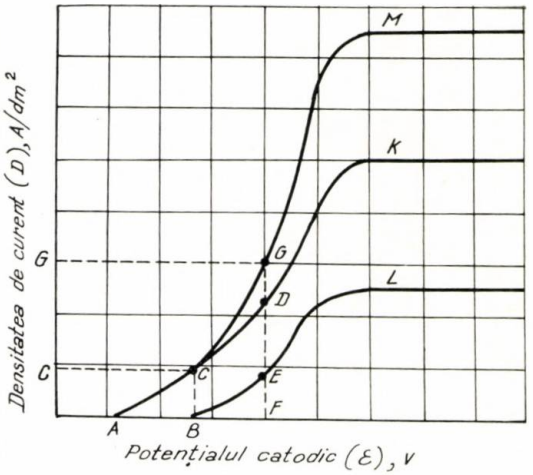


Fig. 4. Relația dintre curbele de polarizare ale metalelor *K*, *L* și curba de polarizare a aliajului *M*.

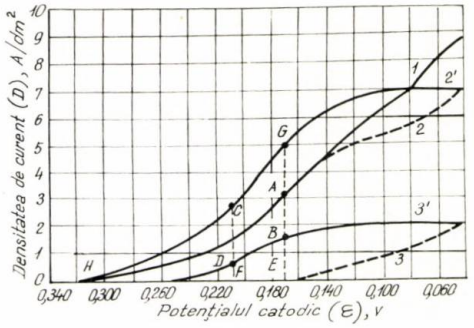


Fig. 5. Curbele de polarizare pentru depunerea cuprului, a bismutului și a aliajelor lor din electroliți cu acid percloric:

1 — curba de polarizare a aliajului (determinată experimental);
2 — curba de polarizare a cuprului (determinată experimental);
3 — curba de polarizare a bismutului (determinată experimental);
2' — curba parțială de polarizare a cuprului (calculată); *3'* — curba parțială de polarizare a bismutului (calculată).

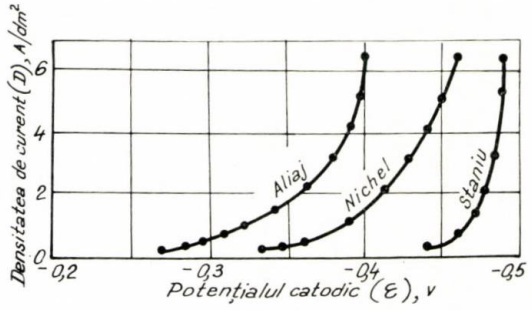


Fig. 6. Curbele de polarizare pentru depunerea nichelului, a staniului și a aliajelor lor.

Compoziția electrolitului pentru depunerea:

Nichelului	*Staniului*	*Aliajului*
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ .. 300 g/l	$SnCl_2$ ..... 50 g/l	$SnCl_2$ ..... 50 g/l
NH_4HF_2 .... 40 g/l	NaF ..... 28 g/l	$NiCl \cdot 6H_2O$ .. 300 g/l
	NH_4HF_2 .... 35 g/l	NaF ..... 28 g/l
		NH_4HF_2 .... 35 g/l

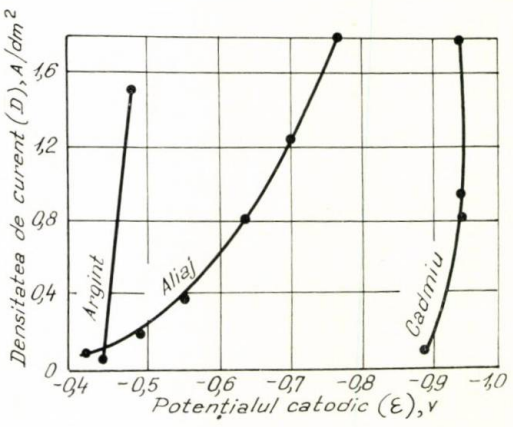


Fig. 7. Curbele de polarizare pentru depunerea argintului, a cadmiului și a aliajelor lor:

Compoziția electrolitului pentru depunerea:

Argintului	*Cadmiului*	Aliajului
Ag ..... 20 g/l	Cd ..... 20 g/l Ag	Ag ..... 20 g/l
NaCN liberă 20 g/l	NaCN liberă 20 g/l Cd	Cd ..... 20 g/l
		NaCN liberă 20 g/l

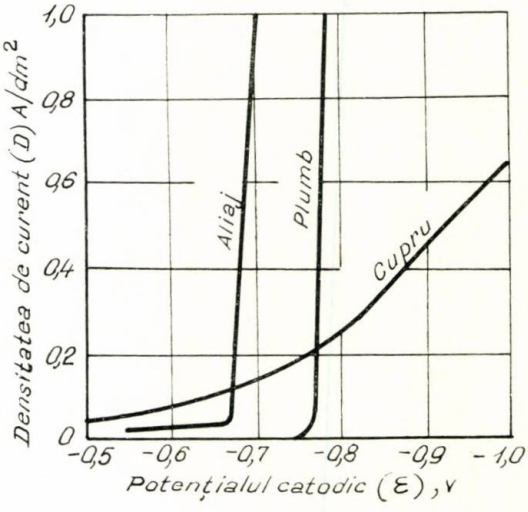


Fig. 8. Curbele de polarizare pentru depunerea plumbului, a cuprului și a aliajelor lor:

Compoziția electrolitului pentru depunerea:

Plumbului	*Cuprului*	*Aliajului*
$Pb(COOCH)_2 \cdot 3H_2O$ 58 g/l	$Cu(OH)_2$ .... 12 g/l	$Pb(COOCH)_2 \cdot 3H_2O$ 58 g/l
Tartrat de potasiu 69 g/l	Tartrat de potasiu 56 g/l	$Cu(OH)_2$ .. 12 g/l
KOH ..... 20 g/l	KOH..... 3 g/l	Tartrat de K 125 g/l
		KOH ..... 23 g/l

În acest scop se calculează densitatea parțială de curent pentru depunerea fiecărui metal, la diferite densități totale de curent, folosind relația:

$$I_p = f \cdot I, \tag{3}$$

unde:

I_p este densitatea parțială de curent;
f — concentrația procentuală a metalului în aliaj;
I — densitatea totală de curent.

De exemplu, pentru un aliaj depus la 6 A/dm², cu o concentrație de 87% cupru, densitatea parțială de curent pentru depunerea cuprului este $0{,}87 \times 6 = 5{,}2$ A/dm², iar

densitatea parțială de curent pentru depunerea bismutului este $0{,}13 \times 6 = 0{,}8$ A/dm^2.

Prin compararea curbelor 2 și 2′ și a curbelor 3 și 3′ se observă că potențialele de descărcare simultană ale celor două metale sînt mai electronegative cu circa 0,05 V, față de potențialele de descărcare separate, ceea ce demonstrează influența reciprocă a ionilor metalici.

În urma cercetării mai multor sisteme s-a ajuns la concluzia că există trei cazuri tipice pentru poziția curbei de polarizare a aliajului, față de curbele de polarizare a metalelor:

— la stînga curbelor de polarizare a metalelor depuse separat (fig. 6) [9];

— între curbele de polarizare a metalelor (fig. 7) [10];

— taie curba de polarizare a unui metal și este situată la stînga sau la dreapta curbei celuilalt metal (fig. 8)[11].

Cazul cel mai frecvent este cel din figura 7, în care aliajul se depune la potențiale mai pozitive decît potențialul metalului mai puțin nobil și mai negative decît potențialul metalului mai nobil.

III. INFLUENȚA DIFERIȚILOR FACTORI ASUPRA COMPOZIȚIEI ALIAJELOR

1. Sisteme de depunere a aliajelor

În urma studierii unui număr mare de sisteme de depunere a aliajelor, B r e n n e r ajunge la concluzia că acestea pot fi clasificate în cinci grupe: regulate, neregulate, de echilibru, anormale și induse [4].

Sistemele regulate se află sub controlul difuziunii, ceea ce înseamnă că compoziția aliajelor din această grupă este determinată de toți acei factori care modifică concentrația ionilor din stratul difuz de la catod. Astfel, procentul de metal mai electropozitiv din aliaj crește o dată cu creșterea concentrației de ioni în electrolit, cu scăderea densității de curent, cu creșterea temperaturii și cu gradul de agitare. Potențialele-standard ale metalelor sînt, în general, depărtate, iar aliajele nu au structură de soluție solidă. Sistemele regulate sînt, de obicei, sisteme cu electroliți pe bază de ioni simpli.

Sistemele neregulate sînt controlate de către potențialul catodic. Ele sînt mai des întîlnite la electroliții cu ioni complecși. Potențialele de echilibru ale metalelor în aceste sisteme sînt apropiate, iar aliajele au, de obicei, structură de soluție solidă.

Sistemele de echilibru se caracterizează prin faptul că raportul concentrațiilor metalelor din aliaj, la densități mici de curent, este același cu cel al ionilor respectivi din electrolit (cupru — bismut și plumb — staniu în medii acide).

Cele trei tipuri de sisteme se mai numesc și sisteme normale, deoarece metalul ce se depune preferențial este metalul mai nobil, așa cum este de așteptat din comparația potențialelor de echilibru.

Sistemele anormale dau depuneri în care metalul mai puțin nobil se descarcă preferențial. Ele sînt alcătuite din electroliți atît cu ioni simpli, cît și cu ioni complecși. Cel mai frecvent se întîlnesc la sistemele care conțin unul din cele trei metale ale grupei fierului (fierul, cobaltul și nichelul).

Sistemele induse aparțin acelei grupe de electroliți care conțin un metal ce nu se poate descărca singur din soluțiile sărurilor sale. Metale, ca: wolframul, molibdenul și germaniul se depun destul de ușor în prezența altor metale, mai ales din grupa fierului.

Procesul de descărcare simultană a metalelor este un proces complex, care depinde de foarte mulți factori. Acești factori pot fi grupați în [4]:

— factori legați de compoziția electrolitului;

— factori legați de condițiile de lucru;

— factori diferiți.

2. Factori legați de compoziția electrolitului

a. *Concentrația ionilor metalici*

În general, raportul concentrațiilor metalelor dintr-un aliaj diferă de cel din electrolit; numai în condiții speciale el este același.

Influența concentrației ionilor metalici din electrolit asupra compoziției aliajului depinde de sistemul de depunere.

În figura 9 sînt prezentate variațiile concentrației metalului ce se depune preferențial (metalul mai electropozitiv) pentru un sistem regulat (curba *1*) [8], un sistem neregulat (curba *2*) [12] și un sistem de echilibru (curba *3*) [13]. Curba *AB* este linia de referință pentru care raportul de metale din aliaj este același cu cel din electrolit.

Din examinarea diagramei se constată următoarele:

— curbele variază brusc de la origine, ceea ce arată că variații mici ale concentrației metalului din soluție determină variații mari în compoziția aliajului;

— compoziția aliajului, în cazul sistemelor neregulate (curba *2*), tinde spre o limită la care concentrația metalului din electrolit nu mai influențează concentrația metalului din aliaj, iar pentru sistemele regulate și de echilibru (curbele *1* și *3*) atinge o limită peste care se depune numai metalul mai nobil (punctele L_1 și L_2).

În figura 10 sînt date cîteva exemple de variație a compoziției aliajelor depuse din sisteme anormale. Curbele *1a*, *1b* [14]. *2* [15] și *3* [16] se află sub linia de referință *AB*, deci metalul ce se depune preferențial nu este metalul mai nobil (fierul și, respectiv, nichelul), ci zincul și, respectiv, cobaltul.

Comportarea sistemelor anormale nu este întotdeauna clară; ele pot prezenta variații mai complexe.

Diagrama din figura 11 ilustrează relația dintre compoziția aliajului și compoziția electrolitului pentru cîteva aliaje tipice pentru sistemele induse.

Metalele induse din cele trei cazuri sînt, respectiv, wolframul, fosforul și molibdenul. După poziția curbelor față de linia de referință *AB*, se vede că wolframul și fosforul se depun preferențial față de fier și nichel (curbele *1* [17] și *2* [18]) numai pînă la o anumită concentrație a lor în electrolit, pe cînd molibdenul nu se depune preferențial în raport cu nichelul (curba *3*) [19].

Concentrația metalului indus crește o dată cu cea din electrolit, uneori tinzînd spre o valoare-limită.

b. *Concentrația agentului de complexare*

Agenții de complexare afectează compoziția aliajului peste punctul la care ionii metalici din soluție sînt total complexați, deci la acest factor interesează concentrația liberă a agentului respectiv.

Influența concentrației complexului depinde de faptul dacă electrolitul este simplu sau mixt. În cazul unui electrolit simplu

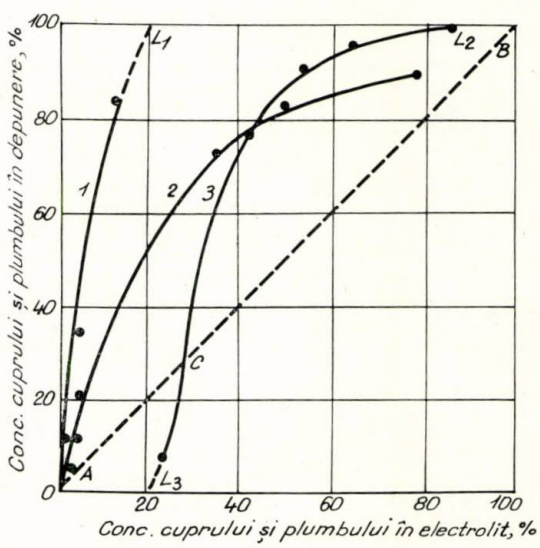


Fig. 9. Curbe tipice de variație a compoziției aliajelor în funcție de compoziția electrolitului pentru sisteme normale de depunere:

1 — aliaj Cu — Bi depus din electroliți pe bază de percloraţi (sistem regulat); *2* — aliaj Cu — Zn depus din electroliți pe bază de cianuri (sistem neregulat); *3* — aliaj Pb — Sn depus din electroliți pe bază de fluoboraţi (sistem de echilibru).

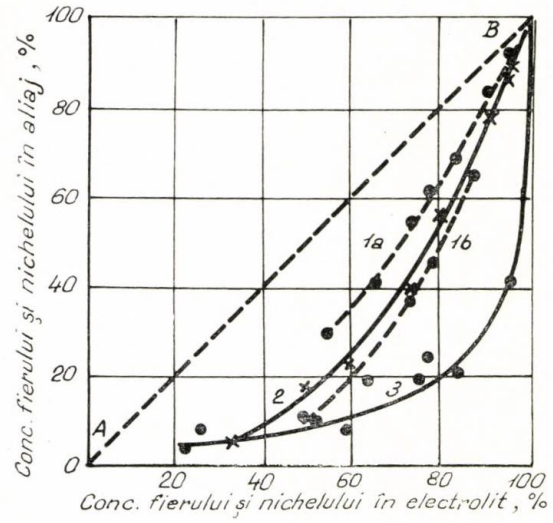


Fig. 10. Curbe tipice de variație a compoziției aliajelor în funcție de compoziția electrolitului pentru sisteme anormale:

1a — aliaj Fe — Zn depus din electroliți pe bază de sulfați la 50°C; *1b* — aliaj Fe — Zn depus din electroliți pe bază de sulfați la 80°C; *2* — aliaj Ni — Co depus din electroliți pe bază de cloruri la 25°C; *3* — aliaj Ni — Zn depus din electroliți pe bază de sulfați la 25°C.

(cu un singur agent de complexare), o variație a concentrației complexului afectează concentrațiile tuturor ionilor metalici, pe cînd în cazul unui electrolit mixt (cu agenți de complexare pentru fiecare metal), o variație a concentrației unui complex modifică numai concentrația unei singure specii de ioni.

Influența agenților de complexare depinde și de tipul sistemului de depunere [4]. În sistemul regulat de obținere a aliajului argint-indiu din băi de cianură (electroliți micști), cu creșterea concentrației de cianură liberă scade concentrația de argint din aliaj, neavînd nici o influență asupra indiului, acesta fiind complexat de dextroză. Același lucru se întîmplă într-un electrolit mixt al sistemului neregulat de depunere a aliajului cupru-staniu. În cazul sistemelor neregulate cu un singur agent de complexare nu s-au putut stabili reguli clare. Pentru sistemele anormale și induse, influența este neclară atît pentru electroliții simpli, cît și pentru cei micști.

c. *Concentrația ionilor de hidrogen*

Influența *p*H-ului este determinată de natura chimică a combinațiilor metalelor din electrolit [4]. Ionii simpli nu sînt de obicei influențați de concentrația ionilor de hidrogen. În schimb, combinațiile complexe cum sînt: stanații, zincații, cianurile, aminele sînt stabile în mediu alcalin și se descompun în mediu acid. Ca regulă generală se poate spune că variația *p*H-ului are o mică influență asupra compoziției aliajelor depuse din electroliți cu ioni simpli și o influență relativ complicată asupra compoziției aliajelor depuse din electroliți cu ioni complecși.

Acțiunea concentrației ionilor de hidrogen depinde de tipul sistemului de depunere numai în măsura în care acesta se deosebește prin natura chimică a ionilor metalici din electrolit. În cazul sistemelor regulate, efectul *p*H-ului este mic deoarece acestea nu conțin ioni complecși (aliajul cadmiu-zinc din soluții de sulfați), în schimb compoziția aliajelor depuse din sistemele neregulate variază mai mult cu *p*H-ul datorită prezenței în electrolit a ionilor complecși.

d. *Prezența substanțelor superficial-active*

S-a arătat că acțiunea substanțelor superficial-active este similară cu acțiunea agenților de complexare, adică aceea de apropiere a potențialelor de descărcare. Din această cauză este de așteptat ca prezența lor în electrolit să influențeze compoziția aliajelor.

Se observă că, atît pentru aliajul cadmiu-zinc, cît și pentru aliajul plumb-staniu (fig. 12) [20, 21], o variație mică a concentrației substanței adăugate determină la început o variație mare a compoziției aliajului, apoi influența concentrației devine fără importanță.

Substanțele superficial-active sînt eficiente, mai ales în electroliții cu ioni simpli, provocînd în multe cazuri o creștere a concentrației de metal mai electronegativ.

Totuși, datele experimentale existente în prezent nu sînt suficiente pentru a se putea trage o concluzie generală.

e. *Prezența restului de cationi și a anionilor din electrolit*

Date cu privire la influența acestor ioni asupra compoziției și calității aliajelor lipsesc, de aceea pentru alegerea lor se recurge la datele referitoare la depunerea separată a metalelor care intră în compoziția aliajului respectiv.

La depunerea nichelului din soluții de cloruri, de exemplu, s-a constatat o variație a polarizației în funcție de natura cationilor introduși în soluție. În legătură cu aceasta s-a emis ipoteza că gradul de hidratare al cationului care se descarcă (nichelul în cazul de față) este cu atît mai mic, cu cît este mai mare gradul de hidratare al cationului străin [22]. Prin micșorarea gradului de hidratare are loc, implicit, și scăderea polarizației de descărcare, ceea ce duce la creșterea vitezei de depunere a metalului. Astfel, în seriile: Li^+, Na^+, K^+ și Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, raza ionilor crescînd, gradul de hidratare al acestora scade. Simultan cu aceasta, polarizația catodică la descărcarea ionilor de nichel crește.

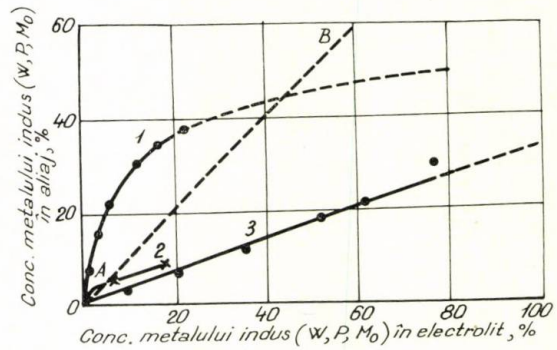


Fig. 11. Variația compoziției aliajelor în funcție de concentrația metalului indus aflat în electrolit:

1 — aliaj W — Fe depus din electroliți acizi; *2* — aliaj P — Ni depus din electroliți de acid fosforic; *3* — aliaj Mo — Ni depus din electroliți amoniacali cu tartrați sau citrați.

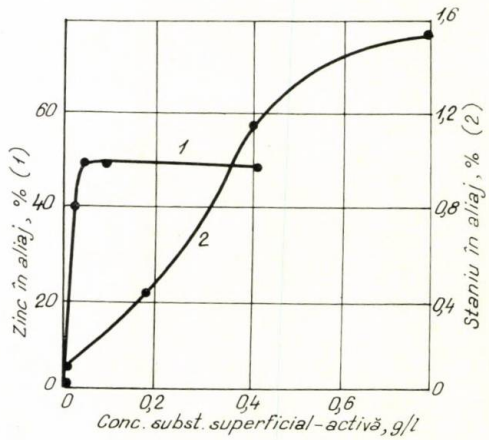


Fig. 12. Influența substanțelor superficial-active asupra compoziției aliajelor:

1 — aliaj Cd — Zn depus din electroliți pe bază de sulfați; *2* — aliaj Pb — Sn depus din electroliți pe bază de fluoborați.

Anionii sărurilor minerale, de asemenea, influenţează asupra polarizaţiei de depunere a metalelor. De exemplu, la depunerea zincului din soluţii de sulfat, polarizaţia catodică creşte, la introducerea anionilor, în următoarea succesiune: I^-, SCN^-, Br^-, Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-.

3. Factori legaţi de condiţiile de lucru

a. *Densitatea de curent*

Compoziţia aliajelor în funcţie de densitatea de curent depinde în foarte mare măsură de natura şi variaţia polarizaţiei metalelor care se descarcă. De aceea, influenţa acestui factor poate fi discutată luînd în consideraţie fiecare sistem de depunere în parte.

În figura 13 [8, 23, 24] sînt prezentate variaţiile concentraţiei metalului mai electropozitiv din aliaj pentru cîteva sisteme regulate. Din cercetarea diagramei rezultă următoarele concluzii:

— creşterea densităţii de curent are ca efect scăderea conţinutului de metal mai electropozitiv;

— la densităţi mici de curent, depunerea este alcătuită practic numai din metalul mai electropozitiv;

— compoziţia aliajului variază brusc la densităţi mici de curent, apoi tinde spre o compoziţie constantă, practic egală cu aceea din electrolit.

Influenţa densităţii de curent asupra compoziţiei aliajelor obţinute din aceste sisteme se explică prin fenomenul de difuziune.

Legătura dintre densitatea de curent şi compoziţia aliajelor obţinute în celelalte sisteme de depunere este complicată şi nu urmează o regulă generală.

b. *Temperatura de lucru*

Influenţa temperaturii asupra compoziţiei aliajelor este rezultatul acţiunii ei asupra potenţialului de echilibru, polarizaţiei şi concentraţiei ionilor din stratul dublu electric. Potenţialele de echilibru ale metalelor variază cu temperatura, dar nu în măsură aşa de mare pentru a fi considerat un factor important. Potenţialele dinamice, în schimb, devin mai electropozitive, ceea ce înseamnă că temperatura are efect depolarizant (scade polarizaţia). Fiecare metal poate fi influenţat de temperatură în mod diferit, aşadar creşterea ei va determina o mărire a conţinutului acelui metal din aliaj a cărui depolarizare este mai avansată.

Temperatura provoacă o mărire a concentraţiei de ioni metalici în stratul dublu electric, deoarece vitezele de difuziune

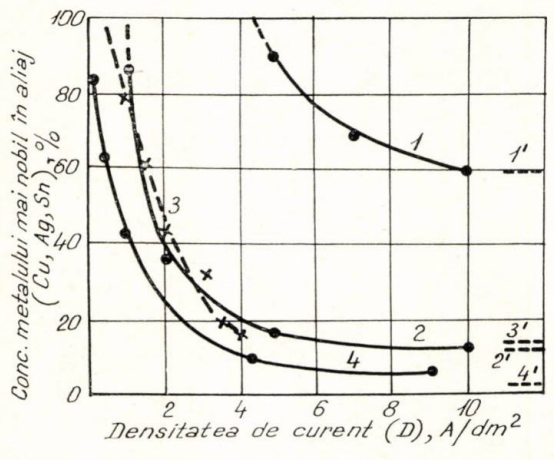


Fig. 13. Influenţa densităţii de curent asupra conţinutului de metal electropozitiv în aliaj (sisteme regulate):
1 — aliaj Bi — Cu depus din electroliţi pe bază de perclorat (Cu — 24 g/l şi Bi — 17,4 g/l); *2* — aliaj Bi — Cu depus din electrolit pe bază de perclorat (Cu — 8 g/l şi Bi — 52 g/l); *3* — aliaj Ag — Cd depus din electrolit pe bază de cianuri; *4* — aliaj Sb — Sn depus din electrolit alcalin; *1'*, *2'* — concentraţia cuprului în electrolit; *3'* — concentraţia argintului în electrolit; *4'* — concentraţia staniului în electrolit.

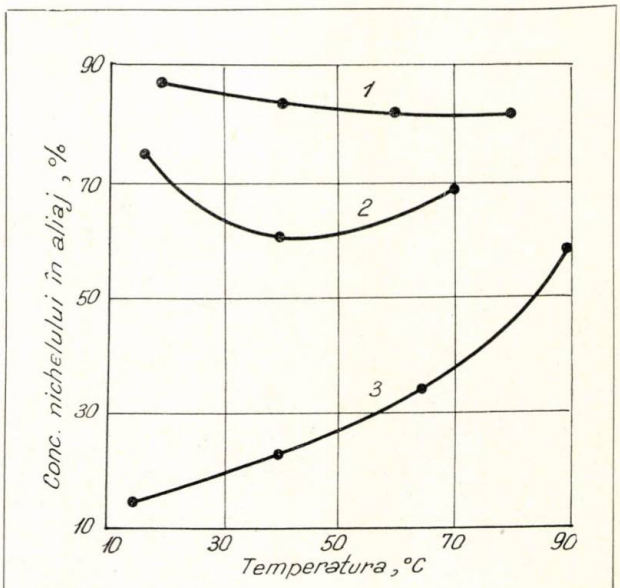


Fig. 14. Influenţa temperaturii asupra compoziţiei aliajelor obţinute din sistemele anormale:
1 — aliaj Co — Ni depus din electroliţi pe bază de cloruri; *2* — aliaj Fe — Ni depus din electroliţi pe bază de sulfaţi (5,6 g/l Fe); *3* — aliaj Fe — Ni depus din electroliţi pe bază de sulfaţi (56 g/l Fe).

şi convecţie cresc cu temperatura. Acesta este efectul cel mai important prin care temperatura influenţează compoziţia aliajelor.

Deci, în cazul sistemelor regulate, ridicarea temperaturii va determina creşterea în aliaj a conţinutului de metal care se depune preferenţial, adică metalul mai electropozitiv.

Sistemele neregulate nu prezintă o relaţie clară a temperaturii cu compoziţia aliajelor. Sînt cazuri în care temperatura provoacă o creştere a conţinutului de metal mai nobil (aliajele Cu — Zn şi Cu — Cd), dar şi cazuri în care variaţia este inversă (aliajul Sn — Ni).

Dependenţe mult mai complexe le prezintă sistemele anormale. Această comportare se poate interpreta prin efectele pe care le provoacă temperatura asupra polarizării şi difuziunii. Cei doi factori au acţiune contrarie, fapt ce explică aparenţa neclarităţii, a variaţiei compoziţiei aliajelor cu temperatura. Viteza de difuziune crescînd cu temperatura, determină o creştere a conţinutului de metal ce se depune preferenţial (metalul mai puţin nobil). În acelaşi timp, polarizaţia poate scădea cu temperatura mai mult pentru metalul mai electropozitiv, determinînd o creştere a concentraţiei acestuia în aliaj (fig. 14) [4].

La sistemele induse, temperatura determină, de obicei, o creştere a concentraţiei metalului indus. În acest caz se pare că polarizaţia intervine cu o pondere mai mare decît difuziunea.

c. *Agitarea electrolitului*

Influenţa agitării asupra compoziţiei aliajelor variază cu sistemul de depunere. Variaţiile de compoziţie pot fi mari la sistemele regulate sau neglijabile la unele sisteme neregulate şi anormale.

Acţiunea agitării electrolitului poate fi interpretată numai dacă se ia în consideraţie natura polarizării fiecărui metal care intră în compoziţia aliajului [22].

Dacă procesul de depunere simultană a două metale se desfăşoară cu polarizaţie de concentraţie, agitarea electrolitului deplasează curbele parţiale de polarizare a ambelor metale spre potenţiale cu valori mai pozitive, ceea ce duce la îmbogăţirea aliajului în componentul mai electropozitiv $\frac{D_2'}{D_1'} > \frac{D_2}{D_1}$ (fig. 15).

În cazul cînd metalul mai electropozitiv (M_2) se descarcă cu polarizaţie electrochimică, iar celălalt metal (M_1) cu polarizaţie de concentraţie, agitarea electrolitului poate duce la

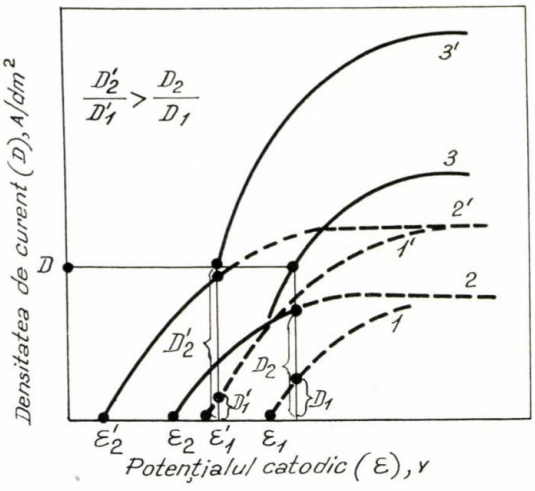


Fig. 15. Influența agitării electrolitului asupra compoziției unui aliaj binar cînd se manifestă numai polarizația de concentrație:

1, 2 — curbele parțiale de polarizare ale metalelor M_1 și M_2 în lipsa agitării; *3* — curba de polarizare a aliajului în lipsa agitării; *1', 2'* — curbele parțiale de polarizare ale metalelor M_1 și M_2 în prezența agitării; *3'* — curba de polarizare a aliajului în prezența agitării.

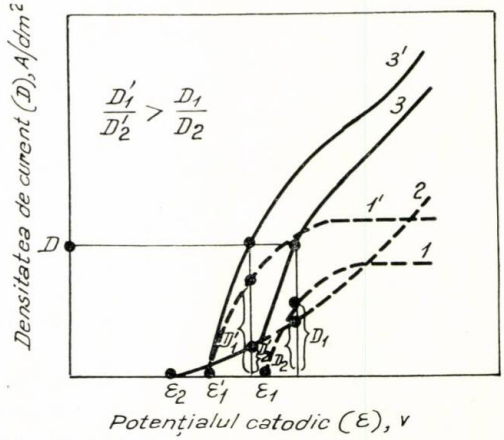


Fig. 16. Influența agitării electrolitului asupra compoziției unui aliaj binar cînd se manifestă polarizația de concentrație pentru un metal (M_1) și polarizația electrochimică pentru celălalt metal (M_2):

1, 2 — curbele parțiale de polarizare ale metalelor M_1 și M_2 în lipsa agitării; *3* — curba de polarizare a aliajului în lipsa agitării; *1'* — curba parțială de polarizare a metalului M_1 în prezența agitării; *3'* — curba de polarizare a aliajului în prezența agitării.

creșterea în aliaj a conținutului de metal mai electronegativ $\frac{D'_1}{D'_2} > \frac{D_1}{D_2}$, dacă randamentele de curent ale ambelor metale nu se schimbă (fig. 16). Această comportare are la bază faptul că polarizația electrochimică, spre deosebire de polarizația de concentrație, nu este influențată de agitare.

3. *Factori diferiți*

Compoziția aliajelor este influențată și de alți factori, ca: randamentul de curent catodic, forma catodului, natura suprafeței catodice, grosimea depunerii și tipul curentului electric folosit [4]. Acești factori sînt mai puțin studiați, iar unii dintre ei au o acțiune minoră.

Randamentul de curent prezintă interes numai atunci cînd, o dată cu ionii metalici, se descarcă și ioni de hidrogen. În acest caz se poate vorbi de două situații:

— compoziția aliajului nu variază cu randamentul de curent, ceea ce înseamnă că randamentele individuale ale metalelor scad sau cresc în aceeași proporție;

— compoziția aliajului variază cu randamentul de curent, fapt care arată că randamentele individuale variază inegal într-un sens sau altul.

Creșterea randamentului unui aliaj binar, de exemplu, poate fi rezultatul creșterii randamentelor ambelor metale sau al scăderii randamentului unuia dintre metale și al creșterii randamentului celuilalt metal într-o măsură mai mare.

Este de dorit ca aliajul să aibă aceeași compoziție pe întreaga suprafață catodică. Acest lucru practic nu se poate realiza, deoarece compoziția depinde de mai mulți factori care variază pe suprafața catodică: densitatea de curent, variațiile locale de agitare, temperatură, compoziția electrolitului. Pentru a exprima neuniformitatea compoziției unui aliaj, s-a introdus noțiunea de grad de dispersie, exprimat în procente, care reprezintă deviația compoziției pe o arie localizată a obiectului acoperit, față de compoziția medie a întregului aliaj.

Natura suprafeței catodice determină o serie de proprietăți ale depunerilor galvanice, cum ar fi: aspectul, aderența, porozitatea, structura, și poate influența randamentul de curent, densitatea și potențialul la care metalul începe să se depună. Zincul, de exemplu, nu se depune ușor pe oțel din electroliți cianurici, așa cum se întîmplă din electroliții acizi. În cazul aliajelor, acest factor este practic necercetat, existînd numai cîteva observații făcute cu ocazia studierii altor probleme.

Compoziția aliajului poate varia și cu grosimea stratului depus. În această privință există puține date. De exemplu, la depunerea alamei pe oțel din electroliți cianurici, s-a constatat că aliajul este mai bogat cu 2% în Zn într-o depunere de 0,00007 cm decît în alte straturi de două ori mai groase [25].

Obișnuit, depunerile galvanice se obțin prin folosirea curentului continuu. În ultimul timp s-au făcut cercetări cu privire la aplicarea altor tipuri de curenți: ondulat, pulsatoriu, inversat etc. Încercările de obținere a aliajelor folosind acești curenți sînt puține, iar rezultatele obținute nu permit să se tragă concluzii.

Bibliografie

1. Lainer, V. I. Sovremennaia Galvanotehnica, Moscova, 1967.
2. Kremann, R. Die elektrolytische Darstellung von Legierungen aus Wässeringen Lössungen, Vieweg, Braunschweig, 1914.
3. Foerster, F. Elektrochemie Wässeriger Lössungen, Barth, Leipzig 1915.
4. Brenner, A. Electrodeposition of metals, Academic Press, New York London, 1963.
5. Latimer, W. M. The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions, 392, New Jersey, 1952.
6. Stabrowschi, A. I., În: J. Fiz. Him. **26,** 1952, p. 949—955.
7. Beliaev, P. P., Valezheva, A. G. și Helman, C. P. În: Vestnik Metalloprom. **15,** 1935, p. 117.
8. Brenner, A. The electrodeposition of Copper-Bismuth Alloys from a Perchlorate Bath, Ph D. Thesis, University of Maryland, 1939.
9. Cuthbertson, J. W., Parkinson, N. și Rooksby, H. P. În: Electrochem. Soc. **100,** 1953, p. 107—119.
10. Raub, E., și Wullhorst, B., În: Metellforsch. **2,** 1947, p. 41—45.
11. Beerwald, A., și Dahler, L., Arch. Metallk, **1,** 1947, p. 412.—417.
12. Clarke, S. G., Bradshaw, W. N. și Lorghurst, E. E., În: J. Electrodepositors' Tech. Soc. **19,** 1944, p. 63—89.
13. Blum, W., și Haring, H. E., În: Trans. Am. Electrochem. Soc. **40,** 1921, p. 287—304.
14. Jepson, F., Mecham, S. și Salt, F. W. În: Trans. Inst. Metal Finishing **32,** 1955, p. 160—180.
15. Young, C.B.F., Struyk C., Trans. Electrochem. Soc. **89,** 1946 p. 383—412.
16. Schoch, E. P., și Hirsch, A., În: Trans. Am. Electrochem. Soc **11,** 1907, 135—152.
17. Holt, M. L. și Black, R. E. În: Trans. Electrochem. Soc. **82,** 1942, p. 205—215.
18. Brenner, A., Couch, D. E., și Williams, E. K. În: J. Research. Natl. Bur. Stand. **44,** 1950, p. 109—122.
19. Ernst, D. W., Amlie, R. F., și Holt, M. L., În: J. Electrochem. Soc., **102,** 1955, p. 461.
20. Fink, C. G. și Young, C. B. F., În: Trans. Electrochem. Soc. **67,** 1935, p. 311—336.
21. Du Rose, A. H. În: Trans. Electrochem. Soc. **89,** 1946, p. 417—428.
22. Fedotiev, N. P., Bibikov, N. N., Viaceslavov, P. M, și Grilihes, S. Ia., În: Elektroliticeskie Splavî, Moscova-Leningrad. 1962.
23. Raub, E., Wullhorst, B. În: Metallforsch. **2,** 1947, p. 33—41.
24. Glasstone, S., și Speakman, J. C., În: Trans. Faraday Soc, **27,** 1931, p. 29—35.
25. Coats, H. P., În: Trans. Electrochem. Soc. **80,** 1941, p. 445—456.
26. Firoiu, C. și Ionescu, O. În: Rev. Chim. nr. **8,** 1970.
27. Firoiu, C., și Ionescu, O. În: Rev. Chim. nr. 12, 1970.

I. V. Robu şi Gh. Sburlea

CALCULUL ŞI PROIECTAREA SISTEMELOR DE ABSORBŢIE CU REFIERBERE ŞI RECIRCULARE*

Sistemul clasic de absorbţie — desorbţie redat în figura 1, prezintă importante dezavantaje, care îl fac impropriu în tehnologiile moderne ce urmăresc atît un grad înaintat de recuperare, cît şi o concentraţie ridicată a componentului recuperat. Astfel, impunînd un grad înaintat de absorbţie a componentului-cheie (de exemplu propanul), conform legilor absorbţiei, se vor absorbi şi importante cantităţi de metan şi etan. În procesul de desorbţie (sau fracţionare) aceste hidrocarburi, fiind necondensabile în condiţii economice de desorbţie, vor antrena — conform legilor echilibrului — importante cantităţi de propan şi hidrocarburi mai grele, refulate din separatorul de faze al coloanei de desorbţie. În condiţiile din separatorul de faze în care concentraţia de metan şi etan a gazelor necondensate este ridicată, condensatul va conţine apreciabile cantităţi de metan şi etan, fapt care duce la alte pierderi în sistemul de fracţionare a gazolinei.

În afară de aceasta, metanul şi etanul necondensate în separatorul de faze al desorbţiei, avînd o presiune mult mai mică decît cea din absorbitor, va reduce simţitor potenţialul de gaze „sărace" debitate de coloana de absorbţie.

Prin introducerea absorbantului „bogat" al coloanei de absorbţie în refierbătorul r şi prin comprimarea şi recircularea gazelor necondensate în separatorul s, la coloana de absorbţie a, se elimină toate inconvenientele arătate, sporind, bineînţeles, cantitatea de absorbant L_a corespunzător cantităţii de gaze V' din refierbătorul r şi V din separatorul s, recirculate în alimentarea absorbitorului a. În figura 2 este redat un astfel de sistem de absorbţie, care îmbină obţinerea unei gazoline de calitate superioară (prin refierberea absorbantului bogat), cu recuperarea înaintată a componentului-cheie (prin recircularea vaporilor din separatorul s).

Pentru proiectarea unui astfel de sistem de absorbţie se cere stabilirea unor relaţii care să coreleze toţi parametrii interdependenţi V' şi V care depind de condiţiile de temperatură şi presiune din refierbător respectiv separator, şi cantitatea de absorbant L_a, care depinde, în afara de gradul de absorbţie a componentului-cheie din gazele asociate introduse în coloana de absorbţie, şi de cantitatea şi concentraţia gazelor coalimentate V şi V'. Relaţiile deduse trebuie să permită şi stabilirea cantităţii şi a compoziţiei fazei lichide L (gazolina) din separatorul (s), în funcţie de condiţiile impuse sistemului.

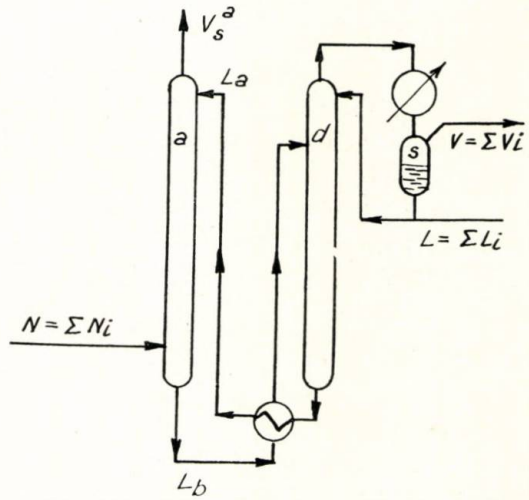


Fig. 1. Reprezentarea schemei clasice a sistemului de absorbţie — desorbţie:
a — absorbitor; d — desorbitor; s — separator de faze.

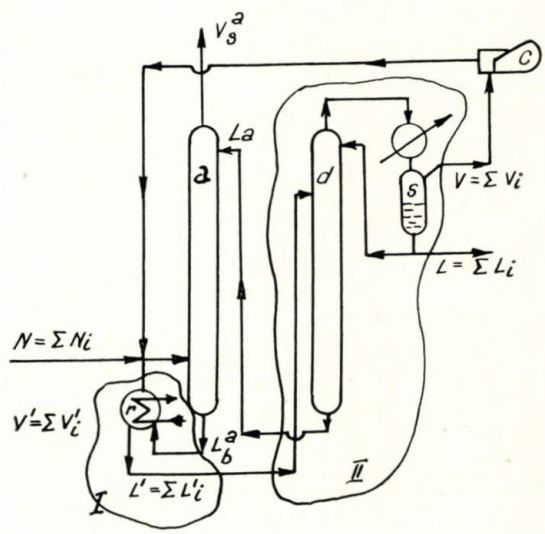


Fig. 2. Reprezentarea instalaţiei de absorbţie cu refierbere şi recirculare:
a — absorbitor; d — desorbitor; r — refierbător; s — separator de faze; c — compresor.

* Lucrare prezentată la cel de-al 39-lea Congres internaţional de chimie industrială, Bucureşti, septembrie 1970.

În cele ce urmează se deduc ecuațiile care permit obținerea parametrilor de proiectare tehnologică a sistemului de absorbție cu refierbere și recirculare din figura 2, prin metoda „stării staționare" și metoda „iterației".

Metoda stării staționare

Deducerea relațiilor după metoda stării staționare face uz de relațiile de echilibru, de bilanț material total și pe componenți.

Din bilanțul material pe component (conturul I) rezultă:

$$\varphi_i(N_i + V_i + V_i') = L_i' + V_i' \tag{1}$$

Din bilanțul material pe component (conturul II) rezultă:

$$L_i' = L_i + V_i + L_a \tag{2}$$

Scriind ecuația echilibrului pentru condițiile din refierbător și separator se obține:

$$\frac{V_i'}{V'} = K_i^r \frac{L_i'}{L'} \tag{3}$$

$$\frac{V_i^{\star}}{V} = K_i^s \frac{L_i}{L} \tag{4}$$

Din combinarea relațiilor (1), (2), (3), și (4) se obțin ecuațiile (5) și (6):

$$L_i' = L_i + V_i = \frac{\varphi_i (N_i + V_i)}{1 + (1 - \varphi_i) \dfrac{V'}{L'} K_i^r} \tag{5}$$

$$L_i = \frac{\varphi_i N_i}{1 + (1 - \varphi_i) \left[\dfrac{V'}{L'} K_i^r + \dfrac{V}{L} K_i^s + \dfrac{V'}{L'} \dfrac{V}{L} K_i^r K_i^s \right]} \tag{6}$$

Combinînd ecuația (3) cu ecuația (6) se obține ecuația 7:

$$V_i = \frac{N_i \varphi_i \dfrac{V}{L} K_i^s}{1 + (1 - \varphi_i) \left[\dfrac{V'}{L'} K_i^r + \dfrac{V}{L} K_i^s + \dfrac{V'}{L'} \cdot \dfrac{V}{L} K_i^r K_i^s \right]} \tag{7}$$

Dar

$$V = \sum V_i \tag{8}$$

Pe de altă parte, din ecuația (3) rezultă:

$$V_i' = \frac{V'}{L'} \sum L_i' K_i^r \tag{9}$$

Din combinarea ecuațiilor (2), (4) și (6) se obține:

$$L_i' = \frac{N_i \varphi_i \left(1 + \dfrac{V}{L} K_i^s \right)}{1 + (1 - \varphi_i) \left[\dfrac{V'}{L'} K_i^r + \dfrac{V}{L} K_i^s + \dfrac{V'}{L'} \cdot \dfrac{V}{L} K_i^r K_i^s \right]} \tag{10}$$

Dar $L' = \sum L_i'$ și înlocuind în ecuația (9) expresia lui L_i' redată de ecuația (10) se obține:

$$V' = \frac{V'}{L'} \sum \frac{N_i \varphi_i K_i^r \left(1 + \dfrac{V}{L} K_i^s \right)}{1 + (1 - \varphi_i) \left[\dfrac{V'}{L'} K_i^r + \dfrac{V}{L} K_i^s + \dfrac{V'}{L'} \dfrac{V}{L} K_i^r K_i^s \right]} \tag{11}$$

Se observă că toate mărimile care urmează a fi determinate (V', L', V și L) sînt funcții de două necunoscute: rapoartele $\frac{V'}{L'}$ și $\frac{V}{L}$. În consecință, stabilirea a două ecuații în $\frac{V'}{L'}$ și $\frac{V}{L}$ face posibilă rezolvarea problemei.

Aplicînd relația punctului de fierbere în separatorul (s) rezultă:

$$L = \sum L_i K_i^s \text{ sau } \sum L_i \left(1 - K_i^s \right) = 0 \tag{12}$$

Combinînd ecuația (12) cu (6) se obține ecuația (13) în $\frac{V'}{L'}$ și $\frac{V}{L}$:

$$\sum \frac{N_i \varphi_i \left(1 - K_i^s \right)}{1 + (1 - \varphi_i) \left[\dfrac{V'}{L'} K_i^r + \dfrac{V}{L} K_i^s + \dfrac{V'}{L'} \cdot \dfrac{V}{L} K_i^r K_i^s \right]} = 0 \tag{13}$$

Pentru a se obține a doua relație în $\frac{V'}{L'}$ și $\frac{V}{L}$ se face uz de cunoscuta ecuație din teoria absorbției [1, 2];

$$\frac{L_b}{V_b} = A_c K_c^a = \frac{L_b}{N + V' + V} \tag{14}$$

unde:

$A_c K_c^a$ reprezină produsul dintre factorul de absorbție și constanta de echilibru a componentului-cheie în condițiile din absorbitor;

L_b — cantitatea de absorbant „bogat";

$N + V' + V$ — cantitatea de gaze tratată.

Efectuînd bilanțul material total, pe conturul II din figura 2, rezultă:

$$L' = L_a + L + V \tag{15}$$

Din bilanțul material total pe conturul I rezultă:

$$L_b = L' + V' = L_a + V + L + V' \tag{16}$$

Combinînd ecuațiile (14), (15) și (16) se obține:

$$\frac{L'}{V'} = \frac{A_i K_i^a (N + V' + V) - V'}{V'} \tag{17}$$

Înlocuind în partea dreaptă mărimile V și V' din ecuațiile (7) și (11), se obține în final ecuația (18), în care necunoscutele sînt numai V'/L' și V/L:

$$\sum \frac{N_i \left(1 + \dfrac{V}{L} K_i^s \right) \left[A_c K_c^a \left(1 + \dfrac{V'}{L'} K_i^r \right) - \varphi_i K_i^r \left(1 + \dfrac{V'}{L'} \right) \right]}{1 + (1 - \varphi_i) \left[\dfrac{V'}{L'} K_i^r + \dfrac{V}{L} K_i^s + \dfrac{V'}{L'} \cdot \dfrac{V}{L} \cdot K_i^r K_i^s \right]} = 0 \tag{18}$$

Rezolvarea sistemului format din ecuațiile: (13) și (18) se face în felul următor: se alege drept para-

* În teoria absorbției hidrocarburilor $K_i = y_i/x_i$ este raportul concentrațiilor în faza vapori și lichid; dacă gazele tratate ascultă legea lui Henry, $y_i/x_i = H_i/\pi$ (H_i este constanta Henry, π = presiunea pe sistem).

* $A_c K_c^a$ = constant = $A_i K_i^a$

metru valoarea $\frac{V'}{L'}$ și se rezolvă prin încercări ecuația (13) dînd valori raportului $\frac{V}{L}$ ca variabilă. Se obține o serie de curbe ca în figura 4, curbe a căror intersecție cu abscisa furnizează perechile de valori $\frac{V'}{L'}$ și $\frac{V}{L}$ care satisfac ecuația (13). Pe baza valorilor obținute se construește funcția $\frac{V'}{L'} = f\left(\frac{V}{L}\right)$ ca în figura 5.

Pentru perechi conjugate $\frac{V'}{L'}$ și $\frac{V}{L}$ citite din figura 5, se rezolvă prin încercări ecuația 18 în felul următor: se reprezintă grafic Σ calculată (pe ordonată) în funcție de valoarea $\frac{V'}{L'}$ (pe abscisă), obținînd o curbă a cărei intersecție cu abscisa furnizează valoarea corectă a raportului $\frac{V'}{L'}$, după cum se poate vedea și în figura 6.

Pe baza valorilor corecte ale rapoartelor $\frac{V'}{L'}$ și $\frac{V}{L}$, determinate în acest mod, pot fi calculate cantitativ fluxurile redate prin ecuațiile 6—11.

Metoda prin „iterare"

Această metodă a fost utilizată în analiza reactoarelor chimice cu recirculare de către L i d d l e [3, 4], dar poate fi aplicată tot atît de bine în cazul oricărui proces de recirculare, cu condiția ca ecuațiile care se deduc să includă toate legile de bază implicate în proces.

Instalația din figura 2 este schematizată în figura 3, pentru a se observa mai bine fluxurile recirculate. Din examinarea figurii 3 se observă că fluxurile recirculate sînt fluxul *5* (V') și fluxul *9* (V), care sînt reintroduse în alimentarea absorbitorului (*a*). Notînd cu σ fluxul (1 la 11 pe fig. 3), cu *n*-numărul pasului și cu *i* un component reprezentativ, debitul de component *i* pe oricare flux și pas, în condițiile unei alimentări constante N_i, poate fi reprezentat ca o funcție de flux și pas adică $f\,\tau\,(n, i)$.

Debitul total al componentelor pe fiecare flux și pas va fi obținut prin însumarea debitelor componentelor individuale, fiind dat de $\Sigma\, f\,\tau\,(n, i)$.

Urmărind schema din figura 3, se va scrie debitul de component *i* pe fiecare flux și pas.

Pasul 1:

$f1\ (1, i) = N_i$

$f2\ (1, i) = f1\ (1, i) + f\,11\ (0, i) = N_i$ deoarece în primul pas $f\ 11\ (0, i) = 0$

$f3\ (1, i) = f2\ (1, i)\ \varphi_i + L_a = N_i\,\varphi_i + L_a$

$f4\ (1, i) = f2\ (1, i)\ (1 - \varphi_i) = N_i\,(1 - \varphi_i)$

$f5\ (1, i) = f3\ (1, i) - f6\ (1, i) = N_i\,\varphi_i \left(\frac{R_i - 1}{R_i}\right)$

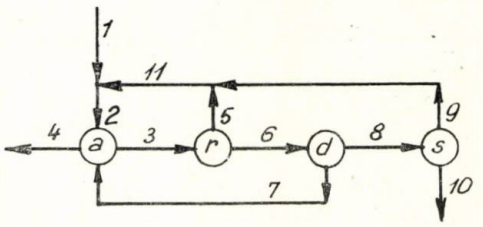


Fig. 3. Schematizarea fluxurilor instalației din figura 2: *a* — absorbitor; *r* — refierbător; *d* — desorbitor; *s* — separator.

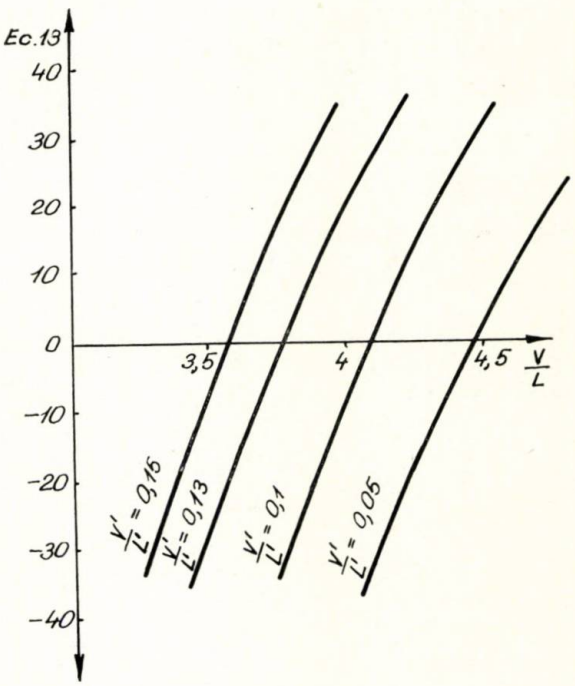


Fig. 4. Reprezentarea ecuației (13) în funcție de raportul $\frac{V}{L}$, pentru diverse valori ale raportului $\frac{V'}{L'}$.

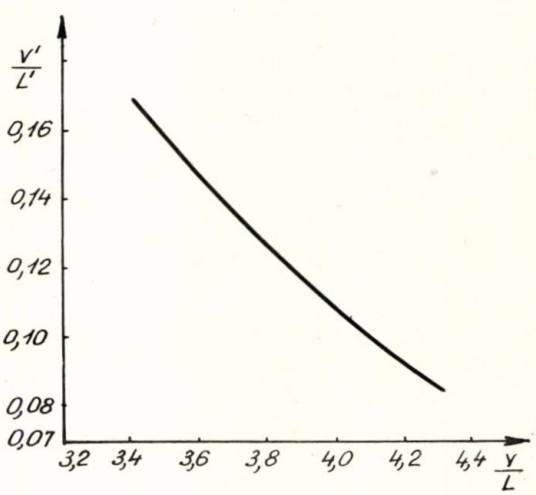


Fig. 5. Reprezentarea dependenței $\frac{V'}{L'} = f\left(\frac{V}{L}\right)$.

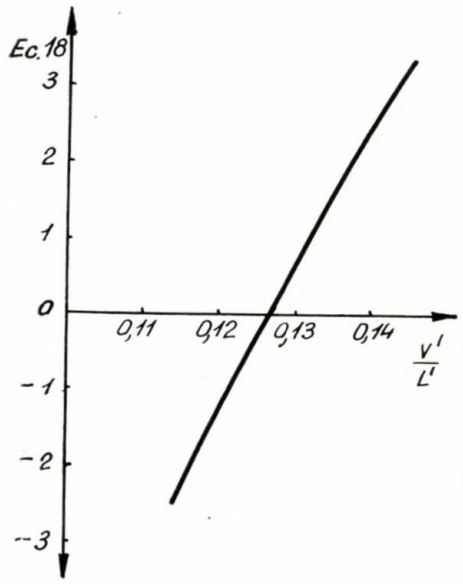


Fig. 6. Reprezentarea ecuației (18) în funcție de raportul $\frac{V'}{L'}$.

$$f6\ (1,\ i) = \frac{f3\ (1,\ i)}{\left(1 + \frac{V'}{L'} K_i^r\right)} = \frac{N_i\varphi_i}{\left(1 + \frac{V'}{L'} K_i^r\right)^{\star}} +$$

$$+ \frac{L_a}{\left(1 + \frac{V'}{L'} K_{ab}^r\right)^{\star\star}} = \frac{N_i\varphi_i}{R_i} + L_a$$

$$f7\ (1,\ i) = L_a$$

$$f8(1,\ i) = f6\ (1,\ i) - f7\ (1,\ i) = \frac{N_i\varphi_i}{R_i}$$

$$f9\ (1,\ i) = f8\ (1,\ i) - f10\ (1,\ i) = \frac{N_i\varphi_i}{R_i}\left(\frac{S_i - 1}{S_i}\right)$$

$$f10\ (1,\ i) = \frac{f8\ (1,\ i)}{\left(1 + \frac{V}{L} K_i^s\right)^{\star}} = \frac{N_i\varphi_i}{R_iS_i}$$

$$f11\ (1,\ i) = f5\ (1,\ i) + f9\ (1,\ i) =$$

$$= N_i\varphi_i\left(\frac{R_i - 1}{R_i} + \frac{S_i - 1}{R_iS_i}\right) = N_i\varphi_i\left(1 - \frac{1}{R_iS_i}\right)$$

Pasul 2:

$$f1\ (2,\ i) = N_i$$

$$f2\ (2,\ i) = f1\ (2,\ i) + f11\ (1,\ i) =$$

$$= N_i + N_i\varphi_i\left(1 - \frac{1}{R_iS_i}\right)$$

Notăm expresia $f2\ (2,\ i)$ cu E_2

$$f3\ (2,\ i) = E_2\ \varphi_i + L_a$$

$$f4\ (2,\ i) = E_2\ (1 - \varphi_i)$$

$$f5\ (2,\ i) = E_2\ \varphi_i\left(\frac{(R_i - 1}{R_i}\right)$$

$$f6\ (2,\ i) = E_2\frac{\varphi_i}{R_i} + L_a$$

$$f7\ (2,\ i) = L_a$$

$$f8\ (2,\ i) = E_2\frac{\varphi_i}{R_i}$$

$$f9\ (2,\ i) = E_2\frac{\varphi_i}{R_i}\left(\frac{S_i - 1}{S_i}\right)$$

$$f10\ (2,\ i) = E_2\frac{\varphi_i}{R_iS_i}$$

$$f11\ (2,\ i) = E_2\ \varphi_i\left(1 - \frac{1}{R_iS_i}\right) = N_i\varphi_i\left(1 - \frac{1}{R_iS_i}\right) +$$

$$+ N_i\varphi_i^2\left(1 - \frac{1}{R_iS_i}\right)^2$$

Pasul 3:

$$f1\ (3,\ i) = N_i$$

$$f2\ (3,\ i) = f1\ (3,\ i) + f11\ (2,\ i) =$$

$$= N_i + N_i\varphi_i\left(1 - \frac{1}{R_iS_i}\right) + N_i\varphi_i^2\left(1 - \frac{1}{R_iS_i}\right)^2$$

Dacă notăm expresia $f\,2\ (3,\ i)$ cu E_3:

$$f3\ (3,\ i) = E_3\ \varphi_i + L_a$$

$$f4\ (3,\ i) = E_3\ (1 - \varphi_i)$$

$$f5\ (3,\ i) = E_3\ \varphi_i\left(\frac{R_i - 1}{R_i}\right)$$

$$f6\ (3,\ i) = E_3\frac{\varphi_i}{R_i} + L_a$$

$$f7\ (3,\ i) = L_a$$

$$f8\ (3,\ i) = E_3\frac{\varphi_i}{R_i}$$

$$f9\ (3,\ i) = E_3\frac{\varphi_i}{R_i}\left(\frac{S_i - 1}{S_i}\right)$$

$$f10\ (3,\ i) = E_3\frac{\varphi_i}{R_iS_i}$$

$$f11\ (3,\ i) = E_3\ \varphi_i\left(1 - \frac{1}{R_iS_i}\right) = N_i\varphi_i\left(1 - \frac{1}{R_iS_i}\right) +$$

$$+ N_i\varphi_i^2\left(1 - \frac{1}{R_iS_i}\right)^2 + N_i\varphi_i^3\left(1 - \frac{1}{R_iS_i}\right)^3$$

Pasul al *n*-lea:

$$f1\ (n,\ i) = N_i$$

$$f2\ (n,\ i) = N_i + N_i\varphi\left(1 - \frac{1}{R_iS_i}\right) +$$

---

* Notăm $\left(1 + \frac{V'}{L'} K_i^r\right)$ cu R_i. De asemenea $\left(1 + \frac{V}{L} K_i^s\right)$ cu S_i.

** Produsul $\frac{V'}{L'} K_i^r$ este neglijabil, deoarece volatilitatea absorbantului este mică.

$$+ N_i\varphi_i^2\left(1-\frac{1}{R_iS_i}\right)^2 + \ldots\ N_i\varphi_i^{n-1}\left(1-\frac{1}{R_iS_i}\right)^{n-1}$$

Notînd expresia $f2\,(n, i)$ cu E_n:

$$f3\,(n,\ i) = E_n\varphi_i + L_a$$

$$f4\,(n,\ i) = E_n\,(1-\varphi_i)$$

$$f5\ (n,\ i) = E_n\varphi_i\left(\frac{R_i-1}{R_i}\right)$$

$$f6\,(n, i) = E_n\,\frac{\varphi_i}{R_i} + L_a$$

$$f7\,(n,\ i) = L_a$$

$$f8\ (n, i) = E_n\,\frac{\varphi_i}{R_i}$$

$$f9\,(n, i) = E_n\,\frac{\varphi_i}{R_i}\left(\frac{S_i-1}{S_i}\right)$$

$$f10\,(n, i) = E_n\,\frac{\varphi_i}{R_iS_i}$$

$$f11\,(n, i)) = E_n\varphi_i\left(1-\frac{1}{R_iS_i}\right)$$

Expresia E_n poate fi scrisă ca suma unei progresii geometrice de forma $a + aq + aq^2 + \ldots aq^n$, a cărei rație este $q = \varphi_i\left(1-\frac{1}{R_iS_i}\right)$. Suma unei astfel de progresii este $S = \frac{q^n-1}{q-1}$, iar cînd $n \to \infty$ și $q < 1$,

$$S = \frac{a}{1-q} = \frac{N_iS_iR_i}{S_iR_i\,(1-\varphi_i)+1}$$

Înlocuind această expresie în ecuațiile corespunzătoare pasului n și revenind la notațiile inițiale, se obțin expresiile finale ale debitului total pe oricare flux, considerînd că la atingerea stării staționare $(n-1) \to n$, iar $n \to \infty$. Aceste expresii sînt:

$$\sum f1\ (\infty,\ i) = N = \sum N_i \tag{19}$$

$$\sum f2\ (\infty,\ i) = V_b = N + V' + V =$$

$$= \sum \frac{N_i\left(1+\frac{V'}{L'}K_i^r\right)\left(1+\frac{V}{L}K_i^s\right)}{1+(1-\varphi_i)\left[\frac{V'}{L'}K_i^r+\frac{V}{L}K_i^s+\frac{V'}{L'}\frac{V}{L}K_i^rK_i^s\right]} \tag{20}$$

$$\sum f3\ (\infty,\ i) = L_b =$$

$$= \sum \frac{N_i\varphi_i\left(1+\frac{V'}{L'}K_i^r\right)\left(1+\frac{V}{L}K_i^s\right)}{1+(1-\varphi_i)\left[\frac{V'}{L'}K_i^r+\frac{V}{L}K_i^s+\frac{V'}{L'}\cdot\frac{V}{L}K_i^rK_i^s\right]} + L_a \tag{21}$$

$$\sum f4\ (\infty,\ i) = V_s =$$

$$= \sum \frac{N_i(1-\varphi_i)\left(1+\frac{V'}{L'}K_i^r\right)\left(1+\frac{V}{L}K_i^s\right)}{1+(1-\varphi_i)\left[\frac{V'}{L'}K_i^r+\frac{V}{L}K_i^s+\frac{V'}{L'}\frac{V}{L}K_i^rK_i^s\right]} \tag{22}$$

$$\sum f5\,(\infty,\ i) = V' =$$

$$= \sum \frac{N_i\varphi_i\frac{V'}{L'}K_i^r\left(1+\frac{V}{L}K_i^s\right)}{1+(1-\varphi_i)\left[\frac{V'}{L'}K_i^r+\frac{V}{L}K_i^s+\frac{V'}{L'}\cdot\frac{V}{L}K_i^rK_i^s\right]} \tag{23}$$

$$\sum f6\,(\infty, i) = L' =$$

$$= \sum \frac{N_i\varphi_i\left(1+\frac{V}{L}\ K_i^s\right)}{1+(1-\varphi_i)\left[\frac{V'}{L'}K_i^r+\frac{V}{L}K_i^s+\frac{V'}{L'}\frac{V}{L}K_i^rK_i^s\right]} + L_a \tag{24}$$

$$\sum f7\ (\infty,\ i) = L_a \tag{25}$$

$$\sum f8\ (\infty,\ i) = V + L =$$

$$= \sum \frac{N_i\varphi_i\left(1+\frac{V}{L}\ K_i^s\right)}{1+(1-\varphi_i)\left[\frac{V'}{L'}K_i^r+\frac{V}{L}K_i^s+\frac{V'}{L'}\frac{V}{L}K_i^rK_i^s\right]} \tag{26}$$

$$\sum f9\,(\infty, i) = V =$$

$$= \sum \frac{N_i\varphi_i\frac{V}{L}K_i^s}{1+(1-\varphi_i)\left[\frac{V'}{L'}K_i^r+\frac{V}{L}K_i^s+\frac{V'}{L'}\frac{V}{L}K_i^rK_i^s\right]} \tag{27}$$

$$\sum f10\ (\infty,\ i) = L =$$

$$= \sum \frac{N_i\varphi_i}{1+(1-\varphi_i)\left[\frac{V'}{L'}K_i^r+\frac{V}{L}K_i^s+\frac{V'}{L'}\frac{V}{L}K_i^rK_i^s\right]} \tag{28}$$

$$\sum f11\ (\infty, i) = V' + V =$$

$$= \sum \frac{N_i\varphi_i\left[\frac{V'}{L'}K_i^r+\frac{V}{L}K_i^s+\frac{V'}{L'}\frac{V}{L}K_i^rK_i^s\right]}{1+(1-\varphi_i)\left[\frac{V'}{L'}K_i^r+\frac{V}{L}K_i^s+\frac{V'}{L'}\frac{V}{L}K_i^rK_i^s\right]} \tag{29}$$

Se observă că în seria de ecuații (20)—(29) necunoscutele sînt de fapt raportul $\frac{V'}{L'}$, $\frac{V}{L}$ și aparent L_a. Pentru a se determina raportul $\frac{V'}{L'}$ și $\frac{V}{L}$ sînt necesare ecuații în $\frac{V'}{L'}$ și $\frac{V}{L}$. Se face mai întîi raportul $V/L = \Sigma f9\ (\infty,\ i)/\Sigma f10\,(\infty,\ i)$, și după efectuarea operațiilor se obține ecuația (13):

$$\sum \frac{N_i \varphi_i \left(1 - K_i^s\right)}{1 + (1 - \varphi_i)\left[\frac{V'}{L'} K_i^r + \frac{V}{L} K_i^s + \frac{V'}{L'} \frac{V}{L} K_i^r K_i^s\right]} = 0 \tag{13}$$

Apoi se face raportul $V'/L' = \Sigma f5(\infty, i)/\Sigma f6(\infty, i)$, în care se înlocuiește L_a din $\Sigma f6(\infty, i)$ cu expresia lui obținută din cunoscuta ecuație a absorbției [2]: $L_b/V_b = A_c K_c^a = \Sigma f3(\infty, i)/\Sigma f2(\infty, i)$ și, după efectuarea operațiilor, se obține:

$$\sum \frac{N_i \left(1 + \frac{V}{L} K_i^s\right)\left[A_c K_c^a \left(1 + \frac{V'}{L'} K_i^r\right) - \varphi_i K_i^r \left(1 + \frac{V'}{L'}\right)\right]}{1 + (1 - \varphi_i)\left[\frac{V'}{L'} K_i^r + \frac{V}{L} K_i^s + \frac{V'}{L'} \frac{V}{L} K_i^r K_i^s\right]} = 0 \tag{18}$$

Rezolvarea sistemului format din ecuațiile (13) și (18) în scopul determinării rapoartelor $\frac{V'}{L'}$ și $\frac{V}{L}$ se face după metodologia prezentată la analiza procesului din fig. 2, prin metoda stării staționare, după care se poate calcula cantitativ oricare dintre fluxurile redate prin ecuațiile (20)—(29).

Cantitatea de absorbant necesară coloanei de absorbție poate fi exprimată tot în funcție de raportul $\frac{V'}{L'}$ și $\frac{V}{L}$. Pornind de la ecuația (14) se obțin relațiile de calcul al cantității de absorbant L_a fie ca o medie (30), fie exprimată numai în funcție de raportul L_b/V_b.

$$\overline{L_a} = \frac{1}{2} \sum \frac{N_i \left(1 + \frac{V'}{L'} K_i^r\right)\left(1 + \frac{V}{L} K_i^s\right)\left[\left(A_c K_c^a - \varphi_i\right) + A_c K_c^a \left(1 - \varphi_i\right)\right]}{1 + (1 - \varphi_i)\left[\frac{V'}{L'} K_i^r + \frac{V}{L} K_i^s + \frac{V'}{L'} \frac{V}{L} K_i^r K_i^s\right]} \tag{30}$$

$$L_a = \sum \frac{N_i \left(1 + \frac{V'}{L'} K_i^r\right)\left(1 + \frac{V}{L} K_i^s\right)\left(A_c K_c^a - \varphi_i\right)}{1 + (1 - \varphi_i)\left[\frac{V'}{L'} K_i^r + \frac{V}{L} K_i^s + \frac{V'}{L'} \frac{V}{L} K_i^r K_i^s\right]} \tag{31}$$

Cazuri particulare ale sistemului de absorbție din figura 2

Dacă se renunță la recircularea gazelor necondensate în separatorul (s) din figura 2, adică în cazul în care $V = 0$, ecuația (18) trece în ecuația (32), care reprezintă ecuația caracteristică absorbției cu refierbere și a fost dedusă de autori anterior [5,7]:

$$\sum \frac{N_i \left[A_c K_c^a \left(1 + \frac{V'}{L'} K_i^r\right) - \varphi_i K_i^r \left(1 + \frac{V'}{L'}\right)\right]}{\frac{V'}{L'} K_i^r (1 - \varphi_i) + 1} \tag{32}$$

În cazul în care se renunță la refierberea absorbantului bogat din sistemul redat în figura 2, adică $V = 0$, ecuația 13 trece în (33), caracteristică absorbției cu recirculare, dedusă de autori anterior [6,7].

$$\sum \frac{N_i \varphi_i \left(1 - K_i^s\right)}{\frac{V}{L} K_i^s (1 - \varphi_i) + 1} = 0 \tag{33}$$

În cele ce urmează se dă un exemplu de calcul în care se aplică metoda prezentată și se calculează cantitativ fluxurile V', L', V, L și cantitatea de absorbant L_a.

Exemplu de calcul: 1 000 000 Nm³/zi gaz de sondă, a cărui compoziție este dată în tabela 1, alimentează absorbitorul (*a*) care are 14 *t.t.* și lucrează la presiunea de 50 ata. Temperatura medie a coloanei de absorbție este de 40°C, iar temperatura în refierbătorul coloanei de absorbție este de 120°C. Separatorul (s) al coloanei de desorbție lucrează la 10 ata și 25°C. Se alege drept component-cheie propanul, impunînd un grad de absorbție de 95% ($\varphi c_3 = 0{,}95$). Se cere calculul cantitativ al fluxurilor V', V, L', L (gazolina finală) și al cantității de absorbant necesară L_a.

1. Utilizînd valorile K_i [8] citite la condițiile de lucru ale coloanei de absorbție și curbele Kremser [2], se calculează valorile φi ale celorlalte componente.

2. Se citesc valorile K_i^s și K_i^r [8] la condițiile de lucru din separator, respectiv refierbător.

3. Pentru diverse valori ale raportului $\frac{V'}{L'}$ ca parametru se calculează ecuația (13) în funcție de raportul $\frac{V}{L}$. Se obține o serie de curbe ca în figura 4, curbe ale căror intersecții cu abscisa furnizează perechile de valori $\frac{V'}{L'}$ și $\frac{V}{L}$ care satisfac ecuația (13).

Tabela 1

	Alimentare kmol/h	φ_i	A_i	K_i^a	K_i^r	K_i^s	V_i' kmol/h	L_i' kmol/h	V_i Kmol/h	L_i kmol/h	L_a kmol/h
C_1	1 590,150	0,0957	0,0957	5,200	5,700	16,100	70,588	97,488	95,930	1,568	
C_2	161,200	0,405	0,405	1,230	2,220	3,300	23,215	82,323	76,240	6,075	
C_3	66,200	0,95	1,04	0,472	1,116	0,900	33,851	230,282	178,182	52,100	
iC_4	11,030	1	2,03	0,245	0,710	0,390	2,491	27,376	16,346	11,030	
nC_4	18,250	1	2,62	0,190	0,600	0,290	2,915	38,361	20,111	18,250	
C_{5+}	14,170	1	6,24	0,080	0,325	0,097	0,802	19,413	5,243	14,170	
La	—							776,846			776,846
Total	1 861,00						133,862	1 272,090		103,193	776,846

4. Pe baza perechilor de valori $\frac{V'}{L'}$ și $\frac{V}{L}$ obținute din figura 4, se construiește curba $\frac{V'}{L'} = f\left(\frac{V}{L}\right)$ ca în figura 5.

5. Pentru perechi conjugate $\frac{V'}{L'}$ și $\frac{V}{L}$ citite din figura 5, se rezolvă ecuația (18) în $\frac{V'}{L'}$. Se obține curba din figura 6, la a cărei intersecție cu abscisa se determină valoarea $\frac{V'}{L'}$ corectă $\left(\frac{V'}{L'} = 0{,}127\right)$. Corespunzător acestei valori, din figura 5 se citește valoarea corectă a raportului $\frac{V}{L} = 3{,}8$.

6. Pe baza rapoartelor $\frac{V'}{L'}$ și $\frac{V}{L}$ corecte se calculează cantitativ fluxurile cerute cu ajutorul ecuațiilor corespunzătoare (tabela 1). Se obțin în acest mod parametrii necesari proiectării sistemului de absorbție cu refierbere și recirculare.

După cum se observă din tabela 1, recuperarea finală de propan în exemplul dat este de $(52{,}1/66{,}2)\cdot 100 = 78{,}7\%$, iar cantitățile de metan și etan conținute în gazolină sînt foarte mici.

Notații

N — alimentarea coloanei de absorbție, kmoli/h;
φ_i — gradul de absorbție al componentului i în coloana de absorbție;
τ — fluxul considerat;
n — numărul pasului;
K_i — constanta de echilibru a componentului i;
V_s — gaz „sărac", kmol/h;
V_b — gaz „bogat", kmol/h;
V' — vapori degajați în refierbător, kmol/h;
V — vapori degajați în separatorul coloanei de absorbție, kmol/h;
L_a — absorbant „sărac", kmol/h;
L_b — absorbantul bogat ce părăsește refierbătorul coloanei de absorbție, kmol/h;
L — condensatul (gazolina) finală, kmol/h.

Indici superiori

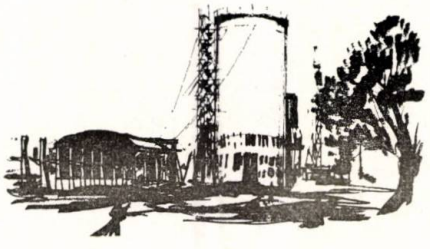
a — absorbitor;
s — separator;
r — refierbător;

Indici inferiori

ab — absorbant;
c — component cheie;
i — se referă la componentul reprezentativ i.

Bibliografie

1. Brown, G. G., și Souders, M. The Science of Petroleum, **II**, Oxford University Press. 1938, p. 1556.
2. Kremser, A. În: Natl. Petrol. News., 21, 1930, p. 43.
3. Liddle, J. C., În: Brit. Chem. Eng., **13**, nr. 6, 1968, p. 813.
4. Liddle, J. C. În: Brit. Chem. Eng., **15**, nr. 1, 1970, p. 64.
5. Robu, I. V. În: Petrol și Gaze., **18**, nr. 5, 1967, p. 268.
6. Robu, I. V. și Tomescu M. În: Petrol și Gaze., **19**, nr. 10, 1968, p. 628.
7. Sburlea, Gh. Lucrare susținută la sesiunea științifică jubiliară a I.P.G.G., București 1969.
8. * * * N.G.A.A. Equilibrium Ratio Data Book, Tulsa, Oklahoma, 1957.



I. Ibănescu şi R. Z. Tudose

PROCESE DE TRANSFER ÎN FILME SUBŢIRI

I. Hidrodinamica filmelor de lichid

Utilizarea curgerii lichidelor sub formă de film subţire este relativ veche, însă extinderea pe scară mare a avut loc abia în secolul XX. Se pare că cea mai veche referire la curgerea în filme subţiri se găseşte într-un patent englez datînd din 1835 [1].

O curgere în film trebuie să aibă una dintre feţele stratului de lichid liberă şi, natural, una în contact cu o frontieră solidă. Dacă ambele feţe sînt libere, atunci curgerea este sub formă de pînză de lichid, dacă formează un fir continuu, este o curgere în şuviţe, iar în cazul unui fir discontinuu, avem o curgere în picături. Cînd filmul nu îmbracă toată suprafaţa pe care curge, atunci curgerea este denumită sub formă de „rîuleţe".

Curgerea lichidului în film poate avea loc sub acţiunea uneia dintre forţele: gravitaţională, centrifugă, ascendentă, creată de un curent de gaz, sau sub acţiunea mai multor forţe, cum ar fi, de exemplu, forţa centrifugă combinată cu forţa de gravitaţie.

Filmele de lichid mai des folosite sînt cele gravitaţionale, dar în ultimul timp s-a lărgit sfera de aplicare şi la filmele centrifugale.

Cercetări preliminare au început să se facă şi asupra filmelor ce se mişcă pe un plan orizontal [2, 3].

Multe studii recente pun un mare accent pe modul cum se formează valurile pe suprafaţa liberă a filmului, pe crearea în interiorul filmului a aşa-numitelor „valuri tip rulou" sau „valuri care se rostogolesc", pe modul cum influenţează substanţele tensioactive şi impurităţile atît mişcarea lichidului, cît şi procesele de transfer de masă şi de căldură [4, 16], pe metodele posibile de intensificare a proceselor de transfer, precum şi pe alte aspecte neelucidate complet pînă în prezent [17—27].

Scopul prezentei lucrări este de a reda, în mod succint, cîteva dintre aspectele mai noi şi mai semnificative din domeniul curgerii lichidelor sub formă de filme subţiri, aspecte impuse atît de noile cerinţe ale dezvoltării industriale, cît şi de detectarea şi aprofundarea fenomenelor ce au loc în interiorul filmului. Industrial, curgerea în film subţire a fost folosită, în special, la concentrarea soluţiilor de substanţe organice, dar acum s-a extins şi la concentrarea soluţiilor de substanţe anorganice (azotatul şi hidroxidul de sodiu), pînă la concentraţii de 99—99,7% (topitură) [28, 29], precum şi la obţinerea apei desalinate din apele marine [30—32].

Unele cercetări mai îndrăzneţe au început să atace şi influenţa altor forţe, decît cele de gravitaţie, centrifugă şi de frecare, asupra curgerii în filme subţiri. Ca exemplu se poate aminti influenţa cîmpului electric şi a cîmpului magnetic asupra grosimii unui film în curgere. După primele cercetări [33], se pare că un cîmp magnetic ar putea fi folosit la reglarea grosimii unui film în curgere, deoarece grosimea stratului de lichid creşte o dată cu creşterea intensităţii cîmpului magnetic.

W i e d m e r şi colaboratorii [34], au arătat că în ultimul timp, s-a reuşit să se regleze timpul de staţionare a lichidului, la un film centrifugal, cu ajutorul unui dispozitiv numit „inel de control al timpului".

Regimuri de curgere

Intensitatea proceselor de transfer depinde de regimul de curgere a fazei lichide. La curgerea în filme subţiri se pot distinge trei regimuri de curgere: laminar fără valuri, laminar cu valuri şi turbulent. Criteriul de bază la această împărţire o constituie valoarea numărului Reynolds $\left(\mathrm{Re} = \frac{\delta w \rho}{\eta}\right)$, număr care ţine cont numai de forţele de viscozitate şi de inerţie:

— pentru regimul laminar neted: $0 < \mathrm{Re} < 5$;

— pentru regimul laminar cu valuri: $5 < \mathrm{Re} < 400$;

— pentru regimul turbulent: $\mathrm{Re} > 400$.

Cam în aceleaşi limite ale numărului Reynolds, T a i l b y şi P o r t a l s k i [35], împart curgerea în cinci regimuri, şi anume:

— laminar: $0 < \mathrm{Re} < 5$

— pseudolaminar: $5 < \mathrm{Re} < 85$

— tranzitoriu: $85 < \mathrm{Re} < 400$

— pseudoturbulent: $400 < \mathrm{Re} < 500$

— turbulent: $\mathrm{Re} > 500$

Este necesar să se arăte că la curgerea în filme subţiri, din cauza feţei libere, un rol important în generarea turbulenţei îl joacă tensiunea superficială, a cărei acţiune depinde de geometria şi dimensiunile suprafeţei pe care are loc curgerea. Influenţa tensiunii superficiale se exprimă prin numărul Weber. În anumite cazuri nu este de neglijat nici forţa de gravitaţie, exprimată prin numărul Froude. De aceea, împărţirea în diverse regimuri de curgere numai pe baza numărului Reynolds nu este întotdeauna satisfăcătoare. Aşa se explică dispersia valorilor obţinute pentru numărul Reynolds critic ($\mathrm{Re_{cr}}$), ce delimitează regimurile de curgere. Unii autori au afirmat că nu există regim laminar neted propriu-zis şi că toate filmele de lichid prezintă o instabilitate laminară şi la cele mai mici valori a numărului Reynolds.

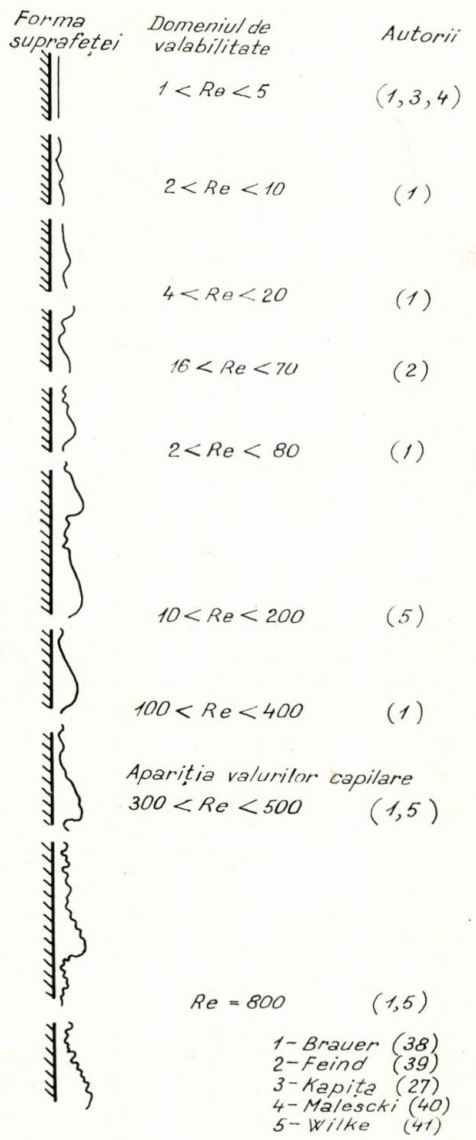


Fig. 1. Forma suprafeței libere la un film de lichid în curgere sub acțiunea forței de gravitație

În funcție de valoarea numerelor Reynolds, Weber și Froude, precum și de raportul dintre ele, suprafața filmului poate fi netedă, acoperită cu valuri gravitaționale, cu valuri capilare sau ambele tipuri de valuri. Prezența a două tipuri de valuri are loc în regimul turbulent. O reprezentare sugestivă a formei suprafeței libere, la un film gravitațional, pentru toate domeniile de curgere, este dată în figura 1 [37], pe baza studiilor lui B r a u e r [38], K a p i ț a [27] F e i n d [39], M a l e v s k i [40] și W i l k e [41].

F u l f o r d [42] exprimă apariția valurilor, respectiv schimbarea regimului de curgere de la laminar neted, la laminar cu valuri, numai în funcție de numărul Froude. El găsește că valurile gravitaționale, la apă, apar prima dată în regiunea Fr = 1—2, efectele capilare de suprafață devin importante la We = 1, iar tranziția de la laminar cu valuri la turbulent apare în domeniul de numere Reynolds cuprinse între 250 și 500.

Apariția valurilor

O curgere fără valuri este considerată stabilă, în timp ce una cu valuri este instabilă. Instabilitatea începe o dată cu apariția primului val. Numeroși cercetători [4, 5, 18, 20, 35, 36, 43—50] și-au pus problema determinării momentului apariției valurilor, care sînt cauzele apariției lor, și cum are loc curgerea cu valuri.

Studiul apariției valurilor pornește de la ecuațiile Navier-Stokes, care descriu curgerea laminară fără valuri, dar căreia i se impun mici perturbații. Rezultă o ecuație diferențială de tip Orr-S o m m e r f e l d [18], a cărei rezolvare poate duce la stabilirea condițiilor de apariție a instabilității filmului, respectiv de apariție a curgerii laminare cu valuri. Rezultatele obținute, atît cele teoretice, cît și cele experimentale, diferă uneori destul de mult de la autor la autor [5, 36, 47—49, 51]. Variația mare a rezultatelor se datorește, în bună parte, și faptului că unii cercetători [27, 36, 46] au luat în considerare, iar alții nu [4], efectul tensiunii superficiale de la fața liberă a filmului. Apoi, curgerea mai este influențată de prezența sau absența mișcării gazului adiacent, a substanțelor tensioactive [4, 5], a impurităților, de starea și natura suprafeței pe care are loc curgerea (cu asperități, netedă, din material plastic, metal, sticlă etc.).

În urma unei analize teoretice complete a ecuației curgerii perturbate, B e j a m i n [36] trage concluzia că nu există un număr Reynolds critic de apariție a instabilității (Re_i). După B e j a m i n, în absența unor gradienți de tensiune superficială, un film de lichid ce curge pe un perete vertical este nestabil la toate numerele Reynolds, deci $Re_i = 0$. La alte pante există o mică zonă de curgere stabilă.

Conform teoriei lui Bejamin, numai la suprafețele la care acționează tensiunea superficială pot să apară fenomene de instabilitate. Această instabilitate, B r i a n [44], o numește instabilitate de tip Benjamin, adică cea cauzată de tensiunea superficială. Benjamin a dedus faptul că tensiunea superficială are un efect stabilizator, în special asupra lungimilor de undă mai mici, și că instabilitatea poate fi convertită în stabilitate, numai prin creșterea tensiunii superficiale.

W h i t a k e r [4, 5], prezintă argumente convingătoare asupra faptului că adesea curgerile experimentale pot fi stabilizate de prezența agenților activi de suprafață nevolatili.

Pe parcursul cercetărilor s-a introdus noțiunea de stabilitate neutrală. O curbă de stabilitate neutrală este aceea pentru care valurile infinitezimale, produse de perturbații, nu sînt nici domolite, nici amplificate [18].

Benjamin a dedus un factor de amplificare (A) pentru pereții verticali. Dacă $A > 1$, este posibil să aibă loc o curgere cu valuri, iar dacă $A = 1$, atunci există stabilitatea neutrală.

Factorul de amplificare este definit ca amplificarea suferită de unda de instabilitate maximă în parcurgerea unei distanțe de 10 cm.

Relațiile factorilor de amplificare sînt:

$A = \exp.\ (1{,}740\ \nu^{2/3}\ g^{2/3}\ Re^{7/3})$ — pentru pereți verticali

$$A = \exp.\left[0{,}0437\left(\frac{8}{3} - \frac{4}{5}\frac{\operatorname{ctg}\theta}{\mathrm{Re}}\right)(\sin^{2/3}\theta)\,\mathrm{Re}^{7/3}\right] -$$

— pentru pereți înclinați.

Punînd condiția de stabilitate neutrală ($A = 1$), rezultă în cazul peretelui înclinat:

$$\mathrm{Re}_i = \frac{5}{6}\operatorname{ctg}\theta$$

Hanratty și Herschman [47] găsesc rezultate concordante cu Benjamin și, dau pentru condiția de stabilitate neutrală, relația:

$$\frac{\cos\theta}{\mathrm{Fr}^2} = 3 - n^2\,\mathrm{We}^2, \text{ unde } n = \frac{2\pi\delta}{\lambda}$$

Cînd egalitatea dată este satisfăcută, filmul prezintă stabilitate neutrală.

Busmanov [48] obține rezultate mult diferite de Benjamin. De exemplu, pentru apă, el prezintă un număr Reynolds critic de apariție a valurilor egal cu 72. Andreev [50], studiază stabilitatea curgerii laminare a unui film vîscos, dar nu găsește instabilitate absolută în raport cu perturbațiile infinitezimale. Tailby și Portalski [35, 49] obțin și ei numere Reynolds de apariție a valurilor și arată că mișcarea cu valuri este un fenomen natural care însoțește un film de lichid în curgere. Shibuya [51] obține pentru un tub vertical un număr Reynolds de instabilitate de aproximativ 7, iar Yih [52] obține prin calcul 1,5.

Kapița [27], în urma unei profunde analize teoretice a curgerii cu valuri, propune pentru stabilirea momentului de apariție a valurilor relația:

$$\mathrm{Re}_i = 2{,}43\left(\frac{\delta^3}{g\,\nu^4\sin\theta}\right)^{1/4} \text{ sau } \mathrm{Re}_i = 0{,}3\,\frac{\lambda\,k}{\delta}$$

Fulford [42] prezintă relația lui Kapița sub forma:

$$\mathrm{Re}_i = 0{,}61\,(K_F\sin\theta)^{1/11}$$

unde K_F este grupul de proprietăți fizice „$\frac{\eta^4\,g}{\rho\sigma^3}$”.

Relația lui Kapița este strict valabilă numai pentru cazul cînd $\lambda = 13{,}7\delta$. Aplicată la apă, pentru un perete vertical, dă $\mathrm{Re}_i = 5{,}8$.

Un grup de proprietăți fizice similare cu cele arătate a folosit mai tîrziu Byron [18], pentru calculul lui Re_i, notat de el cu N_σ și numit „parametrul tensiunii superficiale”:

$$N = \frac{\sigma\sqrt{\sigma}}{\rho\cdot g^{1/3}\nu^{4/3}}$$

Studiile privitoare la stabilitatea curgerii, în prezența unui curent de gaz, arată că în cazul contracurentului curgerea este întotdeauna instabilă pe un perete vertical, fapt ce confirmă parțial și concluziile de instabilitate ale lui Benjamin ($\mathrm{Re}_i = 0$).

La curgerea în canale deschise, cu pantă foarte mică, s-au găsit pentru Re_i valori de la 0,58 la 2,2.

Yih (citat după 18) exprimă disturbanțele cu viteză infinit mică printr-o funcție de curent exponențială, pe care o suprapune peste o curgere parabolică. El obține o relație a cărei formă simplificată este:

$$C = C_R + iC_1$$

unde: C este viteza valurilor complexe rezultate prin suprapunerea celor două curgeri — exponențială și parabolică.

Semnul părții imaginare a lui C determină stabilitatea curgerii. Pentru $C_1 < 0$, curgerea este hidrodinamic instabilă, în sensul că disturbanțele infinitezimale cresc exponențial în timp; dacă $C_1 > 0$, disturbanțele sînt în descreștere exponențială. Condiția $C_1 = 0$, arată că valurile infinitezimale nu sînt nici diminuate, nici amplificate.

Whitaker [5] rezolvă ecuația curgerii de tip Orr-Sommerfeld prin integrare cu un computer și obține pentru numere Reynolds mici și tensiuni superficiale date, în absența agenților activi de suprafață, valori în perfectă concordanță cu ale lui Benjamin. În prezența agenților activi de suprafață, concordanța nu a mai corespuns. De fapt, Whitaker a studiat mai mult influența agenților activi de suprafață asupra stabilității filmelor de lichid. Rezultatele obținute duc la concluzia că un strat de agent activ de suprafață, insolubil, mărește numărul Reynolds critic de perturbare. De asemenea, gradienții tensiunii superficiale cauzați de variația concentrației la interfață (de exemplu, prin transfer de masă), joacă un rol important în stabilizarea filmului. Aici se deosebesc două etape, și anume:

— variația concentrației la interfață datorită vitezei de transfer difuziv și convectiv spre interfață;

— variația vitezei de transfer de la interfață spre masa de lichid.

De raportul celor două etape de transfer depinde, prin intermediul tensiunii superficiale, gradul de stabilitate. În discuția acestor aspecte, Whitaker face uz de numărul de elasticitate (N_{E1}), care ține cont tocmai de variația tensiunii superficiale cauzate de fenomenele de la interfață:

$$N_{E1} = \frac{\dfrac{\partial\sigma}{\partial\gamma_a}}{w_s^2\,\delta}$$

Cu acest număr de elasticitate se exprimă condiția de stabilitate neutrală prin:

$$N_{E1} + \frac{2}{3}\frac{\cot\theta}{\mathrm{Re}} = \frac{8}{15}$$

Filmul devine stabil față de toate disturbanțele mici cînd:

$$N_{E1} \geqslant \frac{8}{15} - \frac{2}{3}\frac{\cot\theta}{\mathrm{Re}}$$

Calculele numerice arată că pentru $\theta = \frac{\pi}{2}$ corespunde un film stabil numai dacă:

$$N_{E1} \geqslant 0{,}46$$

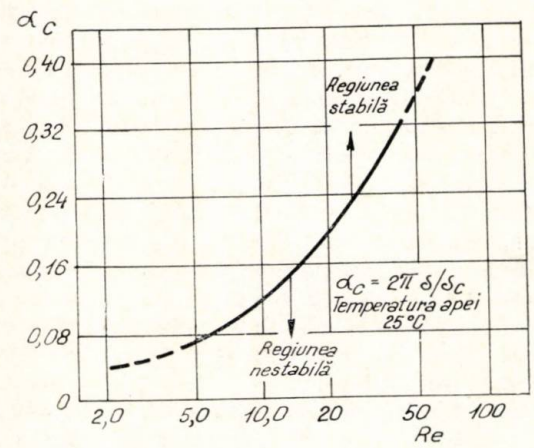


Fig. 2. Variația lui α_c funcție de Re.

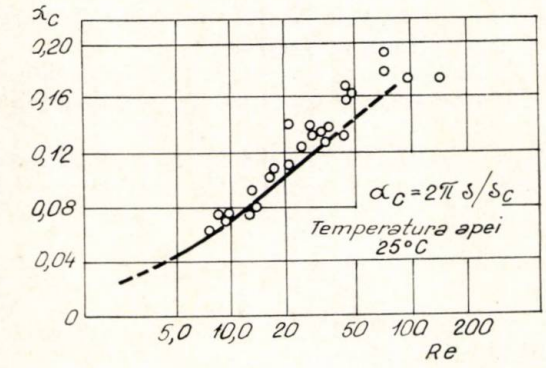


Fig. 3. Comparație între teorie și datele experimentale pentru α_c care delimitează zona stabilă de zona nestabilă.

Numărul de elasticitate se leagă de numărul Reynolds prin relația:

$$\mathrm{Re} = \left[\frac{2\,\rho \left(-\frac{\partial \sigma}{\partial \gamma_a} \right)^3}{N_{E1}\, g\, \eta^4 \sin\theta} \right]^{1/5}$$

iar numărul Reynolds critic de apariție a valurilor pentru un film vertical este:

$$\mathrm{Re}_i = 1{,}68 \left[\frac{\rho \left(-\frac{\partial \sigma}{\partial \gamma_a} \right)^3}{g \cdot \eta^4} \right]$$

Analiza făcută de Whitaker are la bază atît ecuațiile transferului de moment, cît și ale bilanțului de masă, la care s-au adăugat forțele tensiunii superficiale.

Jones și Whitaker [17] mai exprimă stabilitatea filmului prin variația numărului critic de undă (α_c) în funcție de numărul Reynolds (fig. 2). Concordanța teoriei cu datele experimentale o conține figura 3.

Brian [44], ridică și el problema stabilității filmelor în care are loc și un proces de transfer de masă. El arată că în acest caz apar două instabilități, una de tip Benjamin, cauzată de tensiunea superficială, și una de tip Marangoni, cauzată de gradientul de concentrație care rezultă din procesul de transfer de masă. Interacțiunea dintre cele două tipuri de instabilitate pare inevitabilă. El mai arată faptul că instabilitatea Benjamin nu trebuie să apară pe suprafața lichidului sub 5—10 cm de la partea superioară a aparatului. Pentru a studia această zonă de stabilitate, atît Brian și colaboratorii [53], cît și Vivian și Peaceman [54] au analizat transferul de masă pe coloane foarte scurte — lungimea în jur de 4 cm. Deoarece instabilitatea Marangoni necesită un timp de apariție de 1—20 s, ea nu poate să apară într-un film de lichid ce curge vertical, cu un timp de contact de numai 0,2 s sau chiar mai mic (la coloanele cu pereți scurți). Deci, la coloane foarte scurte, intervine numai efectul tensiunii superficiale, în timp ce la cele lungi intervin ambele efecte.

Pe baza celor prezentate pînă acum rezultă că instabilitatea filmelor de lichid este condiționată de un complex de factori, predominînd unul sau altul dintre ei. De asemenea, există un domeniu de apariție a instabilității ($0 < \mathrm{Re} < 5$) și nu o frontieră unică bine delimitată. Totul depinde de intensitatea factorilor care intervin în procesul de curgere. Literatura de sinteză admite pentru numărul Reynolds de apariție a instabilității cifra 5.

Curgerea cu valuri

Pentru analiza teoretică a curgerii cu valuri, toate studiile pornesc de la ecuațiile Navier-Stokes și ecuația de continuitate, care capătă forma:

$$\frac{\partial w_x}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_y \frac{\partial w_x}{\partial y} =$$

$$= g - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 w_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_x}{\partial y^2} \right)$$

$$\frac{\partial w_y}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial w_y}{\partial x} + w_y \frac{\partial w_y}{\partial y} =$$

$$= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \nu \left(\frac{\partial^2 w_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_y}{\partial y^2} \right)$$

$$\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_x}{\partial y} = 0$$

Se admite că forfecarea interfacială lichid-gaz este zero, iar la peretele solid nu există alunecare. Din punct de vedere matematic, problema constă în a da soluții periodice sistemului de ecuații Navier-Stokes, ținînd cont și de condiția de continuitate.

Primul care a încercat o rezolvare teoretică a curgerii cu valuri și o verificare experimentală de confirmare a concluziilor teoretice a fost Kapița [27]. El folosește pentru suprafața liberă a lichidului ecuația:

$$y = \delta\varphi$$

unde $\varphi = F(x,\tau)$ și este în esență deviația locală de la valoarea medie a suprafeței.

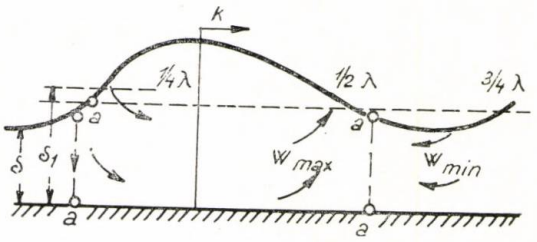


Fig. 4. Forma secțiunii într-un film cu valuri (model Kapița):

δ — grosimea medie a filmului cu valuri;
δ_1 — grosimea medie pentru cazul curgerii laminare netede;
$a - a$ — frontieră de viteză zero.

Prin rezolvarea ecuațiilor Navier-Stokes, aplicate la un film cu valuri, se obține, în primă aproximație, expresia de calcul al lui φ:

$$\varphi = \alpha \sin nx$$

unde: $n = (z - 1)(z - 1{,}2)\, w^2 \left(\frac{\sigma}{\rho}\delta\right) - 1$ și $z = \frac{K}{w}$

Cînd se ia în considerare și a doua aproximare, rezultă pentru φ o ecuație diferențială neliniară, a cărei soluție periodică este:

$$\varphi = \alpha \sin nx + 0{,}28\,\alpha^2 \cos 2nx - \frac{g \sin\theta}{4n^2 \delta \frac{\sigma}{\rho}} c.^2 \sin 2nx + \cdots$$

Expresiile lui φ arată că forma suprafeței cu valuri este de natură sinusoidală. Coeficientul lui „cos $2nx$" este mic și nu afectează forma sinusoidală. Pentru că în practică forma perfect sinusoidală nu se observă, unii cercetători au pus la îndoială această formă a suprafeței libere a filmului [55]. Totuși, fenomenul primar este sinusoidal. În sprijinul acestei afirmații vine lucrarea lui S ă v e a n u și colaboratorii [56], în care se arată că prin aranjarea asperităților artificiale la distanțe egale cu lungimea de undă a lichidului, are loc o intensificare maximă a proceselor de transfer de masă și căldură. Pentru distanțe mai mari sau mai mici între asperități, intensificarea este net inferioară. Dacă distanța dintre asperități corespunde cu lungimea de undă a lichidului, are loc o regularizare a sinusoidelor primare, și, deci, o

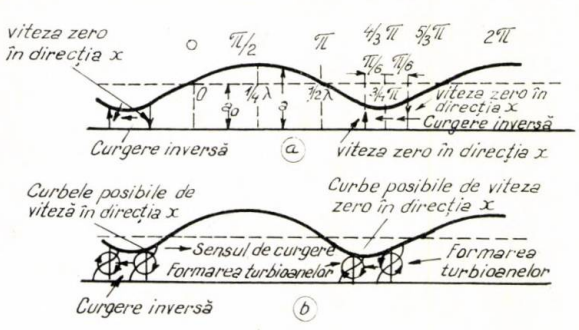


Fig. 5.

a — modelul teoretic a lui Portalski; *b* — formarea turbioanelor în interiorul filmului.

dezvoltare maximă a turbulizării lichidului, între două asperități consecutive, prin fenomenul de interferență a turbioanelor interne. Cînd distanța între două asperități consecutive este mai mare decît lungimea de undă a lichidului, nu are loc fenomenul de interferență, iar cînd este mai mică, dezvoltarea liberă a turbioanelor este frînată tocmai de faptul că asperitățile nu lasă să se dezvolte unda pe toată lungimea ei, avînd loc o stocare a lichidului între asperități. Numai un caracter sinusoidal al curgerii poate produce o asemenea comportare. La concluzii similare au ajuns și D a v i e s și W a r n e r [57], numai că ei nu au exprimat distanța dintre asperități în lungimi de undă, ci au lucrat cu raportul dintre distanța și înălțimea asperităților.

Știind că intensificarea maximă a transferului de masă și căldură are loc la aranjarea asperităților la distanțe egale cu lungimea de undă, se preconizează determinarea experimentală a lungimii de undă, pentru un lichid dat, prin încercări de transfer de masă sau de căldură, la diverse distanțe de aranjare a elementelor ce formează asperitățile.

În figura 4 este redată secțiunea într-un film de lichid, „model Kapița", cu forma sinusoidală a suprafeței.

Pentru modelul de film din figura 4, viteza medie (w), într-o secțiune oarecare a filmului, se exprimă prin relația:

$$w = w_0 \left(z - \frac{z - 1}{1 + \varphi}\right)$$

Viteza maximă este:

$$w_{\max.} = 1{,}44\, w_0,$$

iar viteza minimă:

$$w_{\min.} = -0{,}2 w_0$$

unde w_0 este viteza medie a filmului de grosime δ.

Semnele diferite ale vitezelor, maximă și minimă, presupun existența a două fluxuri de lichid cu direcții contrare. Din compunerea lor se formează valuri de rostogolire, denumite în literatură „rolling wave" sau roll wave". Gradul de rostogolire determină intensitatea proceselor de transfer de masă și de căldură.

Existența mișcărilor de rostogolire locală, în interiorul unui film de lichid a fost intuită teoretic de Kapița încă din anul 1948, care le-a denumit „picături de lichid în rostogolire".

Ulterior, o serie de cercetători [19, 20, 24, 26, 49, 58, 59] au reluat studiul curgerii cu valuri. P o r t a l s k i [26], în 1964, calculează numeric valorile funcției φ și ale vitezei medii, în diverse puncte cuprinse pe un interval de lungimi de undă și găsește că viteza medie este zero la $\frac{4\pi}{2}$ și $\frac{5\pi}{3}$, respectiv la 240 și 300°C.

În figura 5 este reprezentat modelul teoretic propus de Portalski pe baza rezultatelor obținute prin calcul.

Este necesar a fi semnalat faptul că, în regiunea de curgere inversă, turbioanele se formează într-un plan paralel cu direcția de curgere. Dacă mișcarea nu ar fi paralelă, ar trebui să apară dilatări laterale la filmul de lichid, dilatări care nu s-au semnalat niciodată în practică.

Epstein [58] aduce unele completări la teoria lui Portalski, fără însă a schimba fondul ei.

Una dintre lucrările cele mai complete și mai fundamentate teoretic, în problema curgerii cu valuri, este a lui Massot, din anul 1966 [19]. El soluționează cu o mare rigurozitate ecuațiile de mișcare și caută să exprime toate caracteristicile acestei curgeri, cum ar fi lungimea de undă, numărul de undă, celeritatea și altele, în funcție numai de tensiunea superficială, respectiv de numărul Weber. Modul de variație a liniilor de curent într-un film gravitațional, ondulat, nu a fost tratat, din punct de vedere matematic, pînă la Massot. Kapița și Portalski au semnalat numai prezența și limitele zonelor de curgere inversă, fără a putea spune ce anume se întîmplă pe toată lungimea și grosimea filmului.

Ecuațiile liniilor de curent care coexistă la un moment dat în filmul de lichid, deduse de Massot, au forma:

$$x = \frac{\lambda}{2\pi} \text{ arc sin } \frac{1}{z\alpha_1}\left[\frac{\psi}{\frac{3}{2}\left(\frac{y}{2}\right)^2\left(3-\frac{y}{\delta}\right)} - 1\right],$$

$$\text{cînd: } -\frac{\pi}{2} < x < \frac{\pi}{2}$$

și:

$$\pi - x = \frac{\lambda}{2\pi} \text{ arc sin } \frac{1}{2\alpha_1}\left[\frac{3\psi}{3\left(\frac{y}{\delta}\right)^2\left(3-\frac{y}{\delta}\right)} - 1\right],$$

$$\text{cînd: } \frac{\pi}{2} < x < \frac{3\pi}{2}$$

unde Ψ este funcția de curent și α_1-amplitudinea adimensională a valului.

Două exemple reprezentative ale liniilor de curent sînt date în figura 6.

Pentru apariția curgerii inverse s-a propus ca parametru numărul adimensional „viteză-amplitudine" (N_{wa}):

$$N_{wa} = \frac{2\pi\delta\alpha_1 z}{\lambda}$$

a cărui valoare critică este 1.

Cînd: $N_{wa} < 1$, curgerea este unidirecțională;
$N_{wa} > 1$, curgerea este inversă.

În anul 1968, Ludviksson și Lightfoot [20] au analizat problema stabilității și instabilității filmelor prin prisma efectului Marangoni, cauzat numai de un gradient de temperatură. Ei stabilesc o relație de exprimare a curbei de neutralitate în funcție de numerele Marangoni, Froude, Reynolds, Prandtl, numărul de încreștire (N_{cr}, crispation number) și numărul de undă adimensional (n).

Forma simplificată a ecuației dată de Ludvikson și Lightfoot este:

$$a\gamma_0^2 + b\gamma_0 + c = 0$$

unde, γ_0 este tensiunea superficială adimensională definită prin:

$$\gamma_0 = \frac{\gamma}{\sqrt{\rho g \sigma}} = N_{Ma}\sqrt{\frac{Ncr}{Nd}}$$

și $Nd = \text{Fr}\cdot\text{Re}^2\cdot\text{Pr}$.

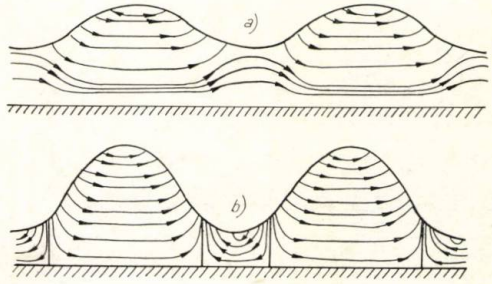


Fig. 6. Liniile de curent la un film de lichid în curgere: *a* — pentru Wa < 1, curgere unidirecțională; *b* — pentru Wa > 1, curgere inversă.

Legătura grafică între γ_0 și n este dată în figura 7, pentru diverse grosimi ale filmului de apă, iar aspectul calitativ al disturbanțelor, pe un perete vertical, în figura 8.

Suprafețele cuprinse între ordonată și curbele din figura 8 reprezintă zonele de instabilitate, iar cele din afara curbelor, zonele de stabilitate.

Se pare că Wragg și Einarsson, [24] în 1970, au reușit să pună în evidență prezența mișcărilor turbionare interne, de la un film cu valuri, pe cale electrochimică. Ei au urmărit, în paralel, modul de

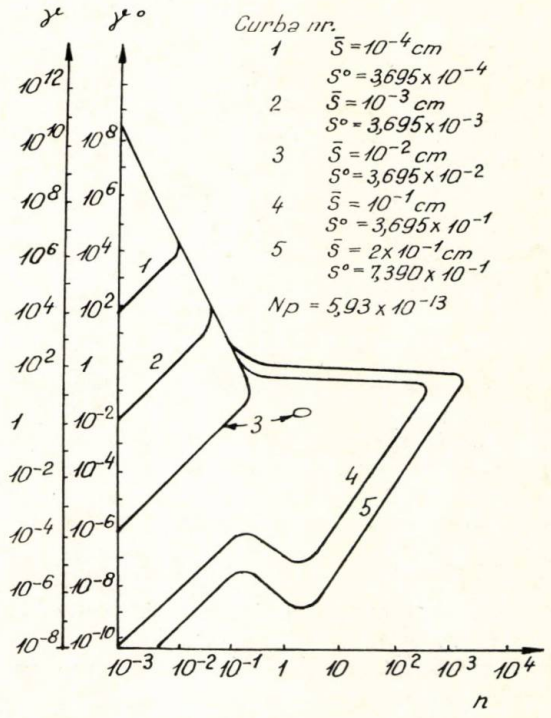


Fig. 7. Locul stabilității neutre pentru filmele de apă de diverse grosimi:

$\text{Np} = \frac{\gamma_i^2 D^2 \rho g}{\sigma^2}$, grup de proprietăți fizice:

$\delta° = \frac{\delta}{\sqrt{\frac{\rho g}{\sigma}}}$, grosimea adimensională a filmului.

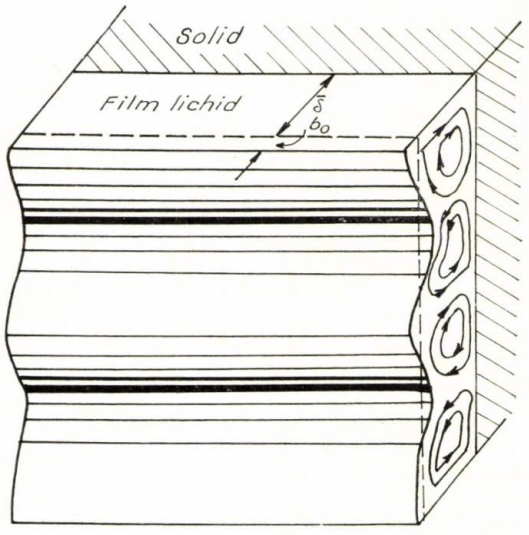


Fig. 8. Aspectul calitativ al disturbanțelor pe un perete vertical.

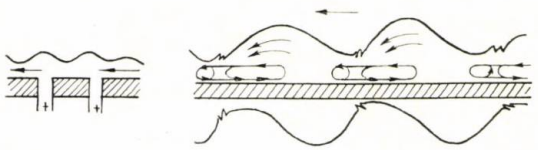


Fig. 9. Poziția electrozilor și fluctuațiile procesului electrochimic, în lungul unui film de lichid, obținute de Wragg și Einarsson.

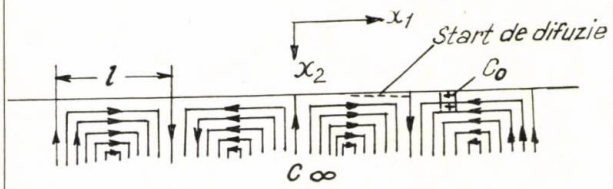


Fig. 10. Modelul turbioanelor interne propus de Banerjee și Scott pentru curgerea turbulentă.

variație a unui proces electrochimic la doi electrozi montați în placa de curgere (fig. 9).

Din figura 9 se vede că au loc variații ale procesului electrochimic exact în locul în care teoria arată că există mișcări de rotație în interiorul filmului.

Un model similar cu cele prezentate pînă acum pentru curgerea laminară cu valuri au propus Banerjee și Scott [60] pentru curgerea turbulentă. Ei consideră că în cazul curgerii turbulente există două feluri de turbioane lîngă interfața lichid-gaz, și anume: turbioane mari ce conțin în interiorul lor turbioane mai mici, care contribuie la intensificarea transferului de masă (fig. 10).

Curgerea turbulentă

Curgerea turbulentă, la un film de lichid, a fost studiată teoretic ceva mai puțin decît curgerea laminară cu valuri. Cauza rezidă în complexitatea mare pe care o implică această curgere din punct de vedere hidrodinamic. Metoda uzuală de studiu neglijează valurile superficiale și obține soluții pentru cazul curgerii turbulente netede. Una dintre cele mai complete, dar și mai deosebite tratări ale acestei curgeri este a lui Levici [61]. El admite că pulsațiile fazei lichide pot pătrunde, după viteza pe care o au, mai mult sau mai puțin în profunzimea filmului, dar nici o pulsație nu poate atinge peretele solid oricît de puternică ar fi ea. În toate cazurile rămîne adiacent la peretele solid un strat de lichid neperturbat, numit „substrat laminar".

Grosimea substratului laminar (δ_s) este dată de relația:

$$\delta_s = \frac{\delta}{\mathrm{Re}^{3/4}}$$

și ea condiționează intensitatea tuturor proceselor de transfer la curgerea în filme subțiri.

În aceste condiții, viteza medie a filmului este dată de:

$$w = \sqrt{\frac{\delta\, g \sin\theta}{k}} \ln\left[\frac{\delta}{\nu}\sqrt{\frac{\delta\, g \sin\theta}{k}}\right]$$

unde k este o constantă care pentru apă are valoarea 1/9 la Re = 1000 și δ = 0,76 mm.

Belkin și colaboratorii [62] au dat o ecuație generală de calcul ale grosimii filmului, în funcție de numerele Reynolds și Froude, valabilă pe tot domeniul de variație a lui Reynolds:

$$\delta \cdot g^{1/3} \cdot \nu^{2/3} = 0{,}397\left(\frac{\mathrm{Re}}{\mathrm{Fr}}\right)^{2/3}$$

Numeroși cercetători s-au ocupat de apariția regimului turbulent [42]. Și în acest caz s-a luat ca bază numai valoarea numărului Reynolds. De aceea, rezultatele obținute din 1910, cînd Hopf [64] a stabilit pentru prima dată o valoare critică a numărului Reynolds (Re_{cr}), și pînă în prezent, s-a obținut o mare gamă de numere Re_{cr}, cuprinsă între 100 și 1000. În acest interval, valorile predominante pentru numărul Reynolds sînt cuprinse între 250 și 400. Desigur, trecerea la turbulență este un proces gradat și dependent de toate forțele ce participă la o curgere în film subțire. Raportul forțelor nu este același în toate cazurile și atunci punctul de trecere de la regimul laminar cu valuri la cel turbulent nu rămîne același. La curgerea în filme subțiri, se poate vorbi mai degrabă de un număr Reynolds critic specific fiecărui fel de lichid, decît de unul singur, ca în curgerea prin conducte pline. Această observație este valabilă cu atît mai mult, cu cît toate mărimile fizice variază în mod diferit cu temperatura și concentrația soluțiilor. În plus, tensiunea superficială acționează ca o membrană elastică la fața liberă a lichidului, membrană care este specifică fiecărui lichid. Legat de aceasta, devine specific fiecărui lichid și începutul regimului turbulent. Dacă se mai iau în considerație și metodele diferite folosite în stabilirea regimului de curgere [variația bruscă a grosimii filmului, a coeficienților de transfer de masă și căldură [38, 63], a vitezei superficiale etc.], este normal să se obțină o cît mai mare varietate de numere Reynolds critice.

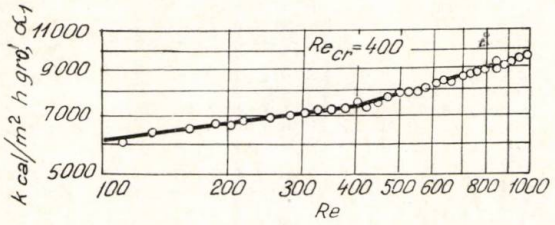


Fig. 11. Variația coeficientului de transfer de căldură în funcție de numărul Reynolds [38].

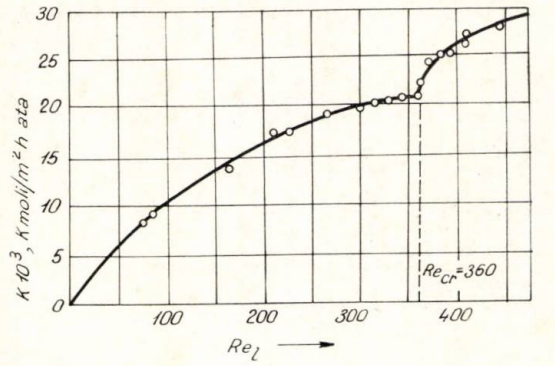


Fig. 12. Variația coeficientului de transfer de masă în funcție de numărul Reynolds al fazei lichide [63].

În figurile 11 și 12 este reprezentat modul de variație a coeficienților de transfer de căldură și masă. Se observă o schimbare bruscă a pantei curbei de variație a coeficienților de transfer, în funcție de numărul Reynolds. Valoarea numărului Reynolds de la care are loc modificarea bruscă a pantei se consideră drept valoare critică.

Rugozitatea naturală sau artificială a peretelui grăbește apariția regimului turbulent, fapt demonstrat tot cu ajutorul coeficienților de transfer. De exemplu, după [63], la un perete neted $Re_{cr} = 360$, în timp ce la un perete prevăzut cu rugozitate artificială poate scădea pînă la 260, iar după [38] scăderea are loc de la 400 la 360. Trebuie observat faptul că valorile minime, 260 și 360, corespunzătoare suprafețelor cu rugozitate artificială, se încadrează în limitele valorilor obținute de unii cercetători pentru Re_{cr}, fără a se specifica aspectul suprafeței. Rezultă că rugozitatea suprafeței pe care are loc curgerea contribuie la modificarea valorilor pentru Re_{cr}. Tabloul factorilor care intervin în hidrodinamica filmelor subțiri, cu privire la regimurile de curgere, devine complet numai dacă se mai adaugă și forma geometrică a suprafeței, formă care acționează cel mai mult prin intermediul tensiunii superficiale.

Brauer [38] a dat o relație de calcul al numărului Reynolds critic în funcție de alte criterii, printre care și cel a lui Weber:

$$Re_{cr} = \frac{9}{K}\left(\frac{ReFr}{We}\right)_0^3$$

unde $K = \frac{\rho\sigma^3}{g^2\eta^4}$ reprezintă grup adimensional.

Indicele subscris „o" se referă la lichidul neexpandat, adică cu tensiune superficială neschimbată prin adaos de substanțe tensioactive. Grupul adimensional cuprinde mărimile lichidului expandat, adică cel care conține substanțe tensioactive. Relația dată are scopul mai mult de a vedea rolul substanțelor tensioactive decît al viscozității și gravitației în schimbarea regimului de curgere.

Numai un studiu aprofundat și cu o scară mare de variație a factorilor menționați ar putea să definitiveze spectrul general al regimurilor de curgere în filme subțiri, care pînă în prezent nu s-a elucidat sub toate aspectele.

Notații

A — factor de amplificare.
$a,b,c,$ — coeficienți.
C — viteza valurilor complexe.
D — coeficient de difuziune.
g — accelerația gravitațională.
K — viteza de fază.
n — număr de undă.
N_σ — parametrul tensiunii superficiale.
p — presiunea.
$z = \frac{K}{w}$
x,y — axa x, respectiv y.
w — viteza medie a filmului.
w_s — viteza superficială (la fața liberă a filmului).
w_o — viteza medie a filmului de grosime δ (fig. 4).
w_x și w_y — viteza locală după axa x, respectiv y.
α — amplitudinea valului.
α_1 — amplitudinea adimensională a valului.
γ — gradient de tensiunea superficială.
γ_o — tensiune superficială adimensională.
γ_a — densitate superficială a substanțelor tensioactive.
δ — grosimea medie a filmului.
η — viscozitatea dinamică.
θ — unghiul de înclinare a suprafeței de curgere.
λ — lungimea de undă.
λ_k — lungimea de undă critică.
ν — viscozitatea cinematică.
ρ — densitatea.
σ — tensiunea superficială.
τ — timpul.
ψ — funcție de curent.
Fr — numărul Froude.
N_{cr} — numărul de încreștire.
N_{El} — numărul de elasticitate.
N_{Ma} — numărul Marangoni.
Re — numărul Reynolds.
Re_i — numărul Reynolds de instabilitate.
Re_{cr} — numărul Reynolds critic.
Pr — numărul Prandtl.
We — numărul Weber.

Bibliografie

1. Gossage, W. În: Patent englez, 7267, dec., **24**, 1836.
2. Davies J., E. și Cooper, J. T., În: Chem. Eng. Sci., **24**, 1969, p. 50.
3. Ernst-Otto, Reher, ș.a. În: Chem. Tech., **3**, 1969.
4. Whitaker, S. și Jones, O. L., În: A. I. Ch. E.J., **12**, 1966, p. 421.
5. Whitaker, S. În: I.E.C. Fund., **3**, 1964, p. 132.
6. Boyadjev, Kr. Izv. Inst. Obsta Neorg. Him., Bulg. Acad. Nauk, **3**, 1965, p. 137.
7. Boyadjev, Kr. și Krîlov, V. S., În: Doclad Akad. Nauk, SSSR **3**, 174, p. 628.
8. Boyadjev, Kr. În: Izv. Inst. Obsta Neorg. Him., Bulg. Acad. Nauk, **5**, 1967, p. 47.
9. Boyadjev, Kr., Levici, V. G., și Krîlov, V. I. În: Izv. Inst. Obsta Neorg. Him. Bulg. Acad. Nauk. **5**, 1967, p. 57.
10. Boyadjev, L., Elenkov, O. și Boyadjev, Kr. În: Compt, Rend, Akad. Bulg. Sci. **17**, 1964, p. 933.
11. Krîlov, S. V., Boba, N. V. și Boyadjev, Kr. În: Teor. Osn. Him. Tehn. **1**, 1967, p. 362.
12. Balarev, Kr. În: Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci., **16**, 1963, p. 157.
13. Tailby, S. R. și Portalski, S., În: Trans. Inst. Chem. Eng. **39**, 1961, p. 328.
14. Anshus, B. Byron, Acrivos Andreas. În: Chem. Eng. Sci., **22**, 1967, p. 389.
15. Strobel, W. J. și Whitaker, S. În: A.I.Ch. E.J., **15**, 1969, p. 527.
16. Goodridge, R. și Gantside, G. În: Trans. Inst. Chem. Eng., **43**, 2, $T_{62}-T_{67}$.

17. Jones, L. O. şi Whitaker, S. În: A. I. Ch. E. J., **12**, 1966, p. 525.
18. Anshus, E. Bryon, şi Garen, L. S. În: A. I. Ch. E.J., **12**, 1966, p. 1004.
19. Massot Claude, Irani Farhard, şi Lighffoot, N. E. În: A. I. Ch.E.J., **12**, 1966, p. 445.
20. Ludviksson, V. şi Lightffoot. În: N. E.A.I. Ch.E.J., **14**, 1968, p. 620.
21. Frederic, C. K. Ho, Richard, L., şi Humel. În: Chem. Eng. Sci., **15**, 1970, p. 1225.
22. Jepsen, C. I., Crosser, K. O. şi Perry, H. R. În: A.I.Ch.E.J., **12**, 1966, p. 186.
23. Davies, T. J. şi Warner, V. K. În: Chem. Eng. Sci., **24**, 1969, p. 231.
24. Wraag, A. A. şi Einarson, A. În: Chem. Eng. Sci., **25**, 1970, p. 67.
25. Oliver, R. D. şi Atherinos, E. T. În: Chem. Eng. Sci., **23**, 1968, p. 525.
26. Portalski, S. În: I.E.C. Fund., **3**, 1964, p. 49.
27. Kapiţa, P. L. În: J.E.T.F., **18**, 1948, p. 3 şi 19.
28. Kühnlein, L. H. În: Chem. Ing. Tech., **43**, 1971, p. 187.
29. Haussmann, E., Will, H. şi Kramer, E. În: Chem. Age India, **26**, 1965, p. 695.
30. Webb, M. R., Unterberg, W., Gregson, W. şi Perine, R. Div. Water Weste Chem., Preprints (mart—april), 1963, p. 234.
31. Webb, R., Unterberg, W. şi Gregson, W. Calif. Univ Water Resources Center Contrib., **91**, 1964, p. 137.
32. Kays, D. D. Proc. Int. Symp. Water Desalination, 1965.
33. Agraval, J. P., În: A.I.Ch.E.J., **13**, 1967, p. 1030.
34. Wiedmer, F., şi Giger, A., În: Chem. Proces Eng., 51, 1970, p. 63.
35. Tailby, R. S. şi Portalski, S. În: Chem. Eng. Sci., **16**, 1962, p. 283.
36. Benjamin, T. B. În: J. Fluid. Mech., **2**, 1957, p. 554.
37. Hern, K. R. Messungen zum Wärme und Stoffübergang am Rieselfilm, Karlsruhe, 1969, (dizertaţie).
38. Brauer, H. În: V.D.I. Forschungen. **457**, 1956.
39. Feind, K., În: V.D.I. Forschungsh. **489**, 1960.
40. Malevski, W., Zusammenhang zwischen Stoffübergang und welliger Oberfläche bei laminar strömende Rieselfilm, Berlin, 1963, (dizertaţie).
41. Wilke, W. În: V.D.I. Forschungsh. **490**, 1962.
42. Fulford, D. G. În: Advences in Chemical Enginering, **5**, 1964.
43. Jakson, M. L. În: A.I.Ch, E.J., **1**, 1955, p. 231.
44. Brian, T. L.P. În: J.E.T.F., **19**, 1968, p. 1513.
45. Kapiţa, P. L. În: J.E.T.F., **19**, 1949, p. 554.
46. Benjamin, T. B. În: J. Fluid. Mech., **14**, 1961, p. 401.
47. Hanratty, T. J. Herschman, A. În: A.I. Ch. E.J., **7**, 1961, p. 488.
48. Bushmanov, C. K. În: J.E.T.F. **12**, 1961, p. 873.
49. Tailby, S. R. şi Portalski, S. În: Trans. Inst. Chem. Engrs., **38**, 1960, p. 324.
50. Andreev, A. F. J.E.T.F., **45**, 1963, p. 355.
51. Shibuya, I. Rept. Inst. Hygh., Speed., Mech., Thoku, Univ. 1, **17**, 1951.
52. Yih, C. S., Congr. Appl. Mech., 1954.
53. Brian, P. L. T., Vivian, J. E. şi Mathiatos, D. C. În: A.I.Ch.E.J., **13**, 28, 1967.
54. Vivian, J. E. şi Peaceman, D. W. În: A.I.Ch.E.J., **2**, 1956, p. 437.
55. Jivaikin, L. Ya. şi Volgin, V. V., În: Zh. Prikl. Him., **34**, 1961, p. 1236.
56. Săveanu, T., Ibănescu I. şi Vasiliu, M. În: St. şi cerc. şt. Acad. R.P.R. Fil. Iaşi, Chimie, **XI**, nr. 1, 1960, p. 149.
57. Davies, J. T., Warner, K. V. În: Chem, Eng. Sci, **24**, 1969, p. 231.
58. Epştein, N. În: A. I. Ch. E. J., **11**, 1965, p. 359.
59. Lee Jan. În: Chem. Eng. Sci., **24**, 1969, p. 1309.
60. Banerjee, S. şi Scott, D. În: I. E. Funds., **7**, 1968, p. 22.
61. Levici, G. V. Hidrodinamica fizico-chimică, ed. 2, Moscova, 1969.
62. Belkin, H. H., Mac Leod, A. A., Monrad, C. C. şi Rothrus, R. R. În: A.I.Ch.E.J., **5**, 1969, p. 145.
63. Săveanu, T., Ibănescu I. şi Vasiliu M. În: Rev. de Chimie, **13**, 1962, p. 589.
64. Hopf, L. În: Ann. Physik, **32**, 1910, p. 777.

● ● ●

★ ★ ★ RECENZII ★ ★ ★

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Gmelin- Durrer Metallurgie des Eisens, Band 3, (Manualul lui Gmelin de chimie anorganică — Gmelin-Durrer, Metalurgia fierului, volumul 3) ed. a 4-a prelucrată, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr,; 1971, vol. 3 a VII, +320 p., vol 3 b 137 p.

Recent a apărut tot în colecţia enciclopediei Gmelin, volumul 3 din metalurgia fierului, a lui Gmelin-Durrer, continuat de G. Trömel şi W. Zischkale. Acest volum reprezintă totodată o completare la manualul lui Gmelin, referitor la elementul cu nr. de sistem 59, „Fierul", partea A, secţiile 3—5. Pentru tema „Metalurgia fierului", materialul este cuprins în 4 volume: vol. 1, se referă la fundamentarea fizico-chimică a proceselor metalurgice şi pregătirea minereurilor, vol. 2 informează asupra bazelor reducerii minereurilor de fier, volumele 3 şi 4 au ca temă cuptorul înalt.

Volumul 3 începe cu prezentarea instalaţiilor de furnale: tipuri de furnale, răcirea furnalelor, producerea aerului comprimat şi încălzirea lui în cowpere pentru a trece în suflante, supravegherea furnalului, halele de turnare ş.a. Capitolul următor se referă la funcţionarea furnalelor, ca: considerente cu privire la alegerea compoziţiei încărcăturii, practica conducerii procesului din furnal, deranjamente şi întreruperi în automatizarea şi mecanizarea muncii în hala de turnare, apoi fabricarea diferitelor calităţi de fonte speciale, prelucrări ale fontelor în afara furnalului etc. În continuare sînt descrise produsele furnalului: fonte, zguri, gaze şi prafuri de furnal, cum şi cîteva produse secundare.

În final se prezintă stadiul producţiei de fontă din ţările din lume cu industrie siderurgică mai mult sau mai puţin dezvoltată, multe date economice referitoare la compoziţia fontelor, capacităţi de producţie şi preţuri, unele indicaţii fiind chiar din anul 1970.

Volumul 3 a este însoţit de vol. 3 b care cuprinde 304 figuri şi diagrame cu indicarea textului la care se referă. Şi la această lucrare trebuie remarcată bogăţia de date cuprinse în multe tabele şi diagrame, cum şi punerea la dispoziţie a unei ample şi judicioasă documentare.

Am reținut pentru dumneavoastră

Industria constructoare de utilaje și instalații chimice din Uniunea Sovietică a cunoscut o importantă dezvoltare în ultimele două decenii, volumul producției de instalații crescînd de la 24 mil. ruble în anul 1950 la 223 mil. ruble în anul 1960 și la 463 mil. ruble în anul 1970.

În ceea ce privește volumul producției de rafinării, acesta a evoluat de la 47 900 t în anul 1950 la 93 000 în anul 1960, pentru a atinge 126 000 t în anul 1970.

Dinamica producției de utilaje destinate industriei chimice pe perioada 1960—1970 este indicată în tabela 1.

Exportul și importul de instalații chimice, rafinării și instalații de foraj în anii 1966 și 1967, exprimat în mii ruble, este indicat în tabela 2.

Importul de instalații chimice, exprimat în mii ruble și defalcat pe țări, în anii 1966 și 1967, este indicat în tabela 3.

Exportul sovietic de instalații de foraj, exprimat în mii ruble, din anii 1966 și 1967, defalcat pe țări, este indicat în tabela 4.

În perioada 1971—1975 se prevede o dublare a volumului exportului de instalații chimice în comparație cu cei cinci ani anteriori.

Principalii cumpărători de instalații chimice sînt țările socialiste, care achiziționează, în principal, instalații pentru prelucrarea cauciucului și a materialelor plastice, instalații de lichefiere a aerului, centrifuge, separatoare, filtre, coloane, schimbătoare de căldură, precum și instalații complete pentru industria hîrtiei și celulozei. În ultimii ani a început exportul de instalații chimice pentru țări cu o industrie chimică avansată, ca: Franța, Elveția, Finlanda, Japonia și R. F. a Germaniei.

În R. P. Ungară, o dată cu dezvoltarea industriei chimice, s-a dezvoltat și activitatea de proiectare și de construcții de instalații complete pentru industria chimică. În prezent, în R. P. Ungară funcționează următoarele institute de proiectare:

— Institutul de proiectări pentru uzine chimice — Vegyterv.

Tabela 3

	1966	1967
Total	208 031	262 651
din care:		
Austria	2 540	2 972
Anglia	52 589	44 930
Ungaria	10 095	9 996
R. D. Germană	21 183	28 502
Italia	10 190	10 118
Olanda	5 384	26 839
R. P. Polonă	10 463	11 241
R. S. România	2 227	7 296
S.U.A.	890	23
R. F. a Germaniei	22 334	10 895
Franța	17 604	36 357
R. S. Cehoslovacă	31 411	46 593
Suedia	553	2 376
Japonia	18 702	21 356

Tabela 1

	1960	1965	1966	1967	1968	1970
Total producție utilaje, mil. rb.	223	383	414	425	443	463
Pe tipuri constructive, buc:						
Centrifuge	1 724	1 806	1 746	1 356	1 476	
Filtre prese	1 351	1 625	1 748	1 518	1 233	
Filtre de vid	777	911	805	668	681	
Uscătoare cu tambur și cuptoare rotative	314	471	518	342	349	
Calandre	112	96	122	123	133	
Valțuri pentru cauciuc	62	54	63	62	49	
Mașini de injecție, agregate pentru vulcanizare și mașini de extrudere pentru săpun	447	432	621	437	551	
Aparate tip coloană	1 139	1 375	1 379	1 381	1 243	
Schimbătoare de căldură în 1 000 m²	849	1 050	873	814	1 106	
Celule de electroliză	91	155	164	136	90	
Aparate de vulcanizare cu încălzire individuală	100	426	297	170	162	
Aparate de vulcanizare cu încălzire de la distanță	81	226	108	148	205	
Utilaje din materiale diferite:						
— din oțeluri inoxidabile mil. rb.	50,1	87,4	92,8	105,3	105	
— din metale neferoase, mil. rb.	22,2	16,7	19,6	19,3	19	
— din oțeluri emailate, mil. rb.	22,2	7,6	9,3	13,7	17	

Tabela 2

	Export		Import	
	1966	1967	1966	1967
Instalații de foraj	16 036	15 096	2 9265	37 551
Rafinării	163	697	11 140	18 605
Instalații chimice	4 711	5 239	208 031	262 651

Tabela 4

	1966	1967
Total	16 038	15 096
din care:		
Argentina	135	161
Afganistan	61	—
Bulgaria	1 613	2 433
Ungaria	1 894	1 848
R. D. Vietnam	132	305
R. D. Germană	975	1 033
India	217	689
R. P. Chineză	1 527	477
R. P. Mongolă	112	59
R. Arabă Unită	692	—
R. S. România	1 351	1 510
R. P. Polonă	2 036	1 317
Siria	55	1 947
Turcia	1 319	119
R. S. Cehoslovacă	2 312	1 215

— Institutul de proiectări pentru rafinării-Olajterv.
— Institutul de proiectări pentru industria aluminiului — Aluterv.
— Institutul de proiectări pentru industria alimentară — Elterv.
— Institutul de proiectări pentru automatizări — Vilati.
Paralel funcţionează următoarele institute de cercetări:
— Institutul de cercetări pentru industria chimică organică.
— Institutul de cercetări pentru medicamente.
— Institutul de cercetări pentru presiuni înalte.
— Institutul de cercetări pentru produse chimice de bază.
— Institutul de cercetări pentru ţiţei şi gaze naturale.
— Institutul de cercetări pentru industria materialelor plastice.
— Institutul de cercetări central pentru industria alimentară.
În cadrul acestor institute s-au elaborat numeroase procedee tehnologice originale pentru fabricarea unor medicamente de sinteză, a DDT-, a răşinilor feno- şi aminoplaste, a streptomicinei şi a vitaminei B12 prin biosinteză, a bitumului din ţiţei, a superfosfatului, a anilinei şi a unor game largi de coloranţi organici de sinteză.
Dezvoltarea unei baze proprii de proiectare şi de construcţii de utilaj chimic a permis exportul unor instalaţii complete. Una dintre primele instalaţii exportate a fost o instalaţie de coloranţi organici de sinteză livrată în anul 1955 R. P. D. Coreene. Ulterior, profilul instalaţiilor destinate exportului s-a extins. Astfel, în U.R.S.S. s-au livrat mai multe instalaţii pentru fabricarea răşinilor epoxidice, ureoformaldehidice şi de esteri ai celulozei, iar în India o instalaţie pentru fabricarea cloramfenicolului, o instalaţie pentru pigmenţi minerali şi un combinat de aluminiu. În Ghana, a fost livrată o instalaţie pentru condiţionarea medicamentelor. Industria chimică a R. P. Ungară deţine numeroase procedee tehnologice cu caracter de originalitate, parţial brevetate, pe baza cărora oferă instalaţii complete. Dintre acestea, sînt de menţionat:
— Procedeu pentru fabricarea răşinilor epoxidice fluide şi rigide.
— Procedeu pentru fabricarea bisfenolului.
— Procedeu pentru fabricarea pentaeritritei.
— Procedeu pentru fabricarea alcoolilor prin hidrogenare sub presiune;
— Procedeu pentru fabricarea magnezitei şi dolomitei sintetice.
În industria lacurilor şi vopselelor, industria constructoare de utilaje a construit următoarele utilaje de serie:
— mori cu bile cu capacităţi de la 1 la 4 m^3;
— valţuri pentru vopsele cu dimensiuni de 400 × 100 mm;
— amestecătoare planetare cu capacităţi de la 250 la 500 l;
— filtre cu suprafeţe de filtrare de la 3,2 şi 6,4 m^2;
— mori de laborator;
— maşini de dispersat coloranţi cu capacităţi de 50 l.
În afara acestora, industria constructoare de utilaje chimice livrează în mod curent pentru nevoile interne şi pentru export următoarele categorii de utilaje:
— diverse aparate pentru amestecare cu manta de încălzire, cu capacităţi de la 0,5 la 25 m^3;
— reactoare şi autoclave cu amestecător;
— aparate cu încălzire prin inducţie, cu program;
— ventile pneumatice şi cu acţionare mecanică.
În prezent, întreprinderea de comerţ exterior pentru furnituri de instalaţii complete oferă următoarele instalaţii.
— În domeniul industriei de medicamente: cloramfenicol, streptomicină, PAS-sodiu, clorhidrat de percaină, hidrazidă, izonicotinică, colesterină, instalaţii pentru prepararea de produse opaterapice pentru 8—10 produse.
— În domeniul materialelor plastice: instalaţii pentru răşini poliesterice de 6000 t/an, instalaţii pentru cleiuri ureoformaldehidice de 60 000 t/an; instalaţii pentru răşini ureoformaldehidice, pentru industria lacurilor de 15 000 t/an, instalaţii pentru răşini fenolformaldehidice de 6000 t/an, instalaţii pentru fabricarea plastifianţilor de 30 000 t/an, instalaţii pentru fabricarea de lacuri şi vopsele pe bază de polimeri de 15 000 t/an şi pe bază de produse de condensare de 20 000 t/an, instalaţii pentru fabricarea de răşini schimbătoare de ioni, instalaţii pentru fabricarea metacrilatului de metil.
— În domeniul produselor chimice organice, instalaţii pentru fabricarea cloralului din alcool, pentru acidul acetic, pentru anhidrida acetică, pentru acetat de butil.
— În domeniul producţiei de antidăunători se oferă instalaţii pentru realizarea următoarelor produse: -*p*-nitrofenildimetiltiofosfat, izopropilesterul nitrofenilureei, clorfenilmetoximetilureea, dimetil-S-ftalininometilditiofosfatului, dinitroortocresol etc.
— Industria constructoare de utilaje construieşte pompe antiacide şi pentru soluţii de săruri cu motor normal sau antiex, drageoare din polipropilenă sau din oţeluri inoxidabile pentru industria de medicamente, precum şi maşini de granulare şi de uscare a granulelor pentru aceeaşi industrie.

Recuperarea şi valorificarea fluorului constituie una dintre problemele de bază în industria acidului fosforic, datorită atît faptului că în ultimii ani fluorul a căpătat utilizări tot mai extinse, cît şi faptului că exigenţele legate de poluarea atmosferei cresc continuu.
Forma cea mai uzuală de recuperare a fluorului în industria îngrăşămintelor cu fosfor este prin acidul fluosilicic, care se formează pe căi diferite, în funcţie de modul de atac al fosforitelor. În cazul fabricării superfosfatului, între 12 şi 25% din cantitatea de fluor existentă în rocă este eliminată sub formă de tetrafluorură de siliciu şi poate sub formă de acid fluorhidric, împreună cu vapori de apă, în urma căldurii degajate prin reacţie. În timpul operaţiilor de spălare, tetrafluorura de siliciu reacţionează cu vaporii de apă şi cu acidul fluorhidric existent, formînd acid fluosilicic.
În cazul fabricării acidului fosforic pe cale umedă, fluorul apare ca acid fluosilicic în fază apoasă, în cea mai mare parte, numai o mică cantitate, în funcţie de compoziţia rocii fosfatice, eliminîndu-se sub formă de tetrafluorură de siliciu în gazele ce se evacuează din reactor sau sub formă de fluosilicat de calciu în gipsul filtrat. În timpul procesului de concentrare al acidului fosforic la 52—54% P_2O_5, o mare parte din acidul fluosilicic prezent în acidul fosforic este recuperat prin separare, aşa încît, pe ansamblu, se poate afirma că se recuperează sub formă de acid fluosilicic între 20 şi 60% din cantitatea de fluor existentă în rocă.
Una dintre căile de valorificare a acidului fluosilicic constă din trecerea acestuia în fluosilicaţi prin tratarea acidului cu sarea unui metal oarecare. Fluosilicaţii metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase fiind insolubili, aceştia pot fi precipitaţi direct, în timp ce fluosilicaţii metalelor de tranziţie şi ai altor metale trebuie separaţi prin cristalizare sub vid, după ce metalul a fost introdus în soluţie sub formă de carbonat.
Un procedeu larg folosit pentru obţinerea fluosilicatului de sodiu direct din acid fosforic diluat a fost pus la punct de Chemical Constr. Corp. În acest procedeu acidul fosforic diluat este depozitat timp de 12 ore la temperatura de 57°C. În aceste condiţii se decantează circa 87% din solidele în suspensie.

După decantare, soluția de acid fosforic limpezită este încălzită la temperatura de 65°C, pentru a preveni depunerea gipsului, și i se adaugă carbonat de sodiu într-un raport de peste 1:1 Na_2CO_3/F. Se degajă bioxid de carbon, iar fluosilicatul de sodiu este precipitat, separat, spălat și uscat. Pentru a micșora spumarea acidului fosforic în urma degajării bioxidului de carbon, se adaugă soluției un antispumant. Fluosilicatul obținut pe această cale are o puritate de 98%. Pentru recuperarea fluorului cu randamente bune, raportul uzual de Na_2CO_3/F este de 1,6:1.

Societatea Fisons Fertilizers a elaborat un procedeu continuu de fabricare a fluosilicatului de sodiu sau de potasiu. Procedeul constă din introducerea continuă a unei cantități stoechiometrice de clorură de potasiu sau de sodiu în soluția de acid fluosilicic, după ce excesul de siliciu a fost filtrat. Printr-un control precis al temperaturii masei de reacție și al concentrației acesteia se obțin cristale fine, albe, de fluosilicat, care, după spălare și uscare, duc la un produs cu o puritate de 99%.

În Anglia, societatea Wellman Incandescent Furnaces a elaborat un procedeu pentru obținerea fluosilicaților solubili sau insolubili direct din gazele reziduale de la evaporatoarele de acid fosforic, prin spălarea acestora cu o soluție conținînd cationul necesar. Astfel, procedeul folosește clorură de bariu sau hidroxid de magneziu pentru obținerea în proces continuu a fluosilicaților respectivi.

Pentru fabricarea fluorurilor, fie că se neutralizează acidul fluosilicic cu o bază sau cu o sare bazică, fie că sînt supuși hidrolizei fluosilicații cu ajutorul oxizilor, al hidroxizilor sau al carbonaților. Neutralizarea acidului fluosilicic este procedeul cel mai uzual și constă din amonizarea soluției cu formarea de fluorură de amoniu, care, fiind solubilă, se separă cu ușurință de bioxidul de siliciu format.

În instalațiile de superfosfat, fluorura de amoniu se obține prin spălarea gazelor reziduale conținînd tetrafluorura de siliciu cu o soluție recirculată de fluorură de amoniu, cu formare de fluosilicat de amoniu, care este apoi hidrolizat cu o soluție apoasă de amoniac.

Alte procedee constau din hidroliza fluosilicatului de sodiu cu carbonat sau hidroxid de sodiu. În aceste procedee, problema-cheie constă din separarea fluorurii de sodiu de bioxid de siliciu, întrucît ambele produse sînt insolubile. Un procedeu elaborat în U.R.S.S. realizează această separare prin flotație, iar alt procedeu prevede solubilizarea bioxidului de siliciu prin folosirea unui exces de hidroxid de sodiu. Acesta din urmă este utilizat în R. D. Germană și în India. În Polonia, fluorura de sodiu se obține prin hidroliza fluosilicatului de sodiu cu apă amoniacală. În acest procedeu se obține un amestec de fluorură de sodiu și amoniu care este trecut ulterior în fluorură de sodiu prin adaos la clorură de sodiu.

Ca urmare a dezvoltării industriei aluminiului, consumul de criolit a crescut simțitor, depășind posibilitățile de valorificare a criolitului natural. În acest sens, industria aluminiului a început să utilizeze cantități tot mai mari de fluorură de aluminiu. Un procedeu interesant pentru fabricarea fluorurii de aluminiu, pus la punct în anul 1964 de către firma OSW din Austria, constă din tratarea unei soluții diluate de acid fluosilicic cu o cantitate determinată de hidrat de aluminiu. Trifluorura de aluminiu trihidratată se prezintă sub două forme, și anume, forma alfa, care se formează la temperatura de 90°C, și forma beta, care se formează în jurul temperaturii de 100°C. Întrucît formă alfa este mai solubilă, masa de reacție trebuie menținută în condiții corespunzătoare pentru a menține forma alfa în soluție și pentru a filtra silicea. Durata de reacție este de circa 15 min, iar după filtrare soluția limpede de fluorură de aluminiu este menținută la temperaturi între 90 și 95°C timp de 4—5 ore, în care prin însămînțare are loc cristalizarea fluorurii de aluminiu trihidrat. După separarea cristalelor și uscare are loc calcinarea acestora la temperatura de circa 600°C, obținîndu-se cristale anhidre cu o puritate de 98%.

În ceea ce privește acidul fluorhidric, metoda convențională constă în atacul fluorurilor naturale cu acid sulfuric.

În Uniunea Sovietică a fost pus la punct un procedeu de fabricare a acidului fluorhidric din fluorura de amoniu, iar mai recent se pornește de la acid fluosilicic. Bureau of Mines din S.U.A. a pus la punct un procedeu care constă din următoarele faze:

— obținerea fluorurii de amoniu prin amonizarea acidului fluosilicic la temperaturi între 40 și 50°C și la $pH = 9$, pentru ca silicea să precipite.

— Trecerea fluorurii de amoniu în fluorură de calciu, prin tratarea soluției de fluorură de amoniu cu cantitatea stoechiometrică necesară de hidroxid de calciu.

— Filtrarea, spălarea și uscarea fluorurii de calciu și tratarea ei cu acid sulfuric, pentru obținerea acidului fluorhidric.

Într-un al doilea procedeu al Bureau of Mines, acidul fluosilicic este amestecat cu var și silice la $pH = 9 — 9,5$, cu formarea de fluorură de calciu și silice, ambele sub formă de precipitate. Masa de reacție este introdusă într-un cuptor rotativ în care, la temperaturi de peste 1000°C, în prezența vaporilor de apă, acesta este supusă unei pirohidrolize cu formare de acid fluorhidric. După răcire se obține o soluție diluată de acid fluorhidric, din care, pentru a obține un produs anhidru, se adaugă acesteia fluorură de sodiu, iar masa de bifluorură de sodiu rezultată se încălzește la temperaturi de 400°C, cu formare de acid fluorhidric anhidru și fluorură de sodiu, ce se reciclează.

În fabricația criolitei au apărut în ultimul timp două noi procedee, și anume un procedeu TVA de obținere a criolitului de amoniu și apoi, trecerea acestuia în criolit de sodiu, prin tratare cu o sare alcalină, și un procedeu românesc de obținere directă a criolitului sodic.

În procedeul TVA, gazele reziduale rezultate de la atacul fosforitelor sau al apatitei cu acid sulfuric sînt spălate cu o soluție apoasă de amoniac, cu formare de fluorură de amoniu, fluosilicat de amoniu și silice. Prin amonizarea în continuare a acestui amestec la un pH între 8 și 9,5 și filtrare se formează o soluție de fluorură de amoniu care parțial este reciclată, iar parțial tratată cu sulfat de aluminiu, cu formare de criolit de amoniu $(NH_4)_3AlF$; criolitul de amoniu prin încălzire într-un cuptor tubular cu hidroxid de aluminiu, formează fluorură de aluminiu și amoniac, care se recirculă în instalație.

Procedeul românesc constă din trecerea acidului fluosilicic în fluosilicat de sodiu și tratarea acestuia cu carbonat de sodiu, cu formarea de fluorură de sodiu. Bioxidul de silice se separă prin centrifugare, iar criolitul se obține prin adaos de alumină, bioxid de sodiu și bioxid de carbon la soluția de clorură de sodiu.

Unul dintre cele mai interesante sisteme de recuperare a fluorului a fost realizat în R.D.G. și se caracterizează printr-o mare flexibilitate, procedeul permițînd obținerea de acid fluosilicic, de fluosilicat de sodiu, de fluorură de sodiu și de criolit sintetic. Fluosilicatul de sodiu se obține în acest procedeu prin introducerea clorurii de sodiu în acidul fluosilicic. Fluorura de sodiu se obține prin tratarea fluosilicatului de sodiu cu carbonatul de sodiu în prezența unui exces de hidroxid de sodiu, pentru solubilizarea silicei. Criolitul este preparat prin intermediul fluorurii de amoniu, care este folosită atît la prepararea fluorurii de sodiu, cît și la prepararea fluorurii de aluminiu.

În India, la Travancore, există, de asemenea, o instalație integrată de valorificare a fluorului, care poate produce fluosilicat de sodiu sau de potasiu, criolit sintetic, fluorură de aluminiu, fluorură de sodiu și silicat de calciu hidratat. Ca materie primă se folosește acidul fosforic diluat, din care fluorul este precipitat sub formă de fluosilicat de sodiu sau de potasiu, prin tratare cu fosfat trisodic sau cu carbonat de potasiu. Fluorura de sodiu se obține prin hidroliza fluosilicatului de sodiu cu hidroxid de sodiu, pentru produsul tehnic. Fluorura de sodiu pură se obține din fluosilicat de potasiu, prin fluorura de potasiu și apoi, prin trecerea acesteia în fluorură de sodiu, prin tratare cu carbonat de sodiu. Prin amonizarea fluosilicatului de sodiu se obține un amestec de fluorură de sodiu și fluorură de amoniu. Prin adaosul unei sări de aluminiu acestui amestec se obține fluorura de aluminiu, care se poate separa de fluorura de sodiu. În funcție de condițiile de lucru, se obține un amestec de criolit de sodiu și amoniu, care poate fi trecut în întregime în criolit de sodiu prin tratare cu clorură de sodiu.

Recuperarea bioxidului de sulf din gazele reziduale, atît din centralele termice ce folosesc combustibil cu sulf, cît și din instalațiile de prăjire a sulfurilor neferoase constituie o preocupare de prim ordin în ramurile industriale corespunzătoare, datorită efectelor negative pe care le aduce răspîndirea acestor gaze în atmosferă.

În acest sens, la Hamburg a fost pusă în funcțiune o uzină de cupru cu o capacitate de producție de 240 000 t/an cupru electrolitic, în care recuperarea bioxidului de sulf la acidul sulfuric în condiții ce evită poluarea atmosferică a zonei

industriale în care este amplasată. Procedeele convenţionale de extracţie a cuprului din minereuri comportă două faze, şi anume, concentrarea minereurilor în cuptoare cu reverberaţie, pentru obţinerea matei cuproase în convertizor în vederea obţinerii cuprului brut. În instalaţia amintită, înainte de introducerea minereurilor în cuptoarele de reverberaţie acestea sînt supuse unei prăjiri preliminare, în care o parte din sulful existent este eliminat sub formă de bioxid de sulf, care, la rîndul său, este valorificat sub formă de acid sulfuric. În afara acestuia, instalaţia este valorifică şi bioxidul de sulf, rezultat de la cuptoarele de reverberaţie, precum şi cel provenit din convertizor.

Instalaţia de la Hamburg a fost pusă în funcţiune în mai multe etape, începînd din anul 1954. Primele două linii tehnologice au fost construite pe baza procedeelor convenţionale, în timp ce cea de-a treia, care se construieşte în prezent, este echipată cu un nou tip de cuptor, în care atît concentrarea minereului, cît şi obţinerea matei sînt realizate într-un singur utilaj, respectiv într-o singură operaţie. Noul cuptor, de forma unui furnal, permite introducerea minereului prin injectare pe la partea superioară a acestuia, prăjirea minereului avînd loc în timpul căderii acestuia la baza cuptorului. Căldura de reacţie rezultată în timpul prăjirii este suficientă pentru a topi mata cuproasă rezultată, care este evacuată succesiv în două convertizoare, ce produc fiecare 120 t cupru brut pe şarjă. Gazele rezultate din noul tip de furnal conţin între 10 şi 14% bioxid de sulf şi sînt folosite la fabricarea acidului sulfuric. Instalaţia de acid sulfuric este construită pe principiul dublei catalize şi poate funcţiona cu gaze conţinînd ca limită inferioară 6,5% SO_2. La intrarea în funcţiune a acestei instalaţii se apreciază că tot sulful existent în minereu va fi valorificat la acid sulfuric, obţinîndu-se 0,8—1 t acid sulfuric pentru fiecare tonă de concentrat prelucrată.

Paralel cu aceste progrese în pirometalurgia cuprului, în S.U.A. se pune tot mai acut problema obţinerii cuprului prin procedee hidrometalurgice, mergîndu-se pe ideea că pe această cale reducerea poluării atmosferei în metalurgia cuprului poate fi totală. Într-unul din procesele hidrometalurgiei preconizate, specialiştii apreciază că o cale optimă constă în trecerea sulfurii de cupru în sulfat, de precipitarea sulfatului. Un procedeu pus la punct de Duval Corp. merge pe trecerea sulfurii de cupru în clorură cuprică, prin tratarea acesteia cu clorura ferică. Din clorura cuprică rezultată sub formă de soluţie, eliminarea cuprului se face prin înlocuirea cuprului cu un alt cation, fie prin reducerea acestuia cu hidrogen, fie prin reducere la clorura cuproasă. Într-un proces pus la punct în Canada, solubilizarea cuprului din minereuri are loc cu ajutorul acidului sulfuric concentrat sau cu al acidului sulfuric diluat şi oxigen, uşurată de precipitarea cuprului sub formă de cianură şi reducerea acesteia la cupru elementar, cu ajutorul hidrogenului sau pe cale electrolitică.

În general, se afirmă că pînă în prezent procedeele hidrometalurgice de extracţie a cuprului sînt mai costisitoare decît cele pirometalurgice, aplicarea lor impunîndu-se mai mult din motive de prevenire a poluării atmosferei decît din motive economice. De aceea, paralel cu activitatea de perfecţionare a procedeelor hidrometalurgice în vederea reducerii preţului de cost al cuprului obţinut pe această cale, se continuă şi activitatea de cercetare axată pe perfecţionarea procedeelor de absorbţie a bioxidului de sulf din procedeele pirometalurgice. În acest sens, Bureau of Mines din S.U.A. experimentează o absorbţie cu ajutorul unei soluţii de acid citric, iar o societate belgiană experimentează un nou sistem de convertizor pentru reducerea conţinutului de SO_2 din gazele reziduale.

În California se foloseşte ca absorbant un şlam de carbonat de potasiu în tiocianat de potasiu topit, absorbţia decurgînd la 180°C, cu formarea de sulfit de potasiu solid, care este separat de tiocianatul de potasiu şi spălat cu bioxid de sulf, pentru eliminarea urmelor de tiocianat. Sulfitul de potasiu este redus cu cărbune la sulfură de potasiu şi apoi dizolvat în apă. Prin barbotare de bioxid de carbon în soluţia de sulfură de potasiu, se formează bicarbonat de potasiu, care prin calcinare trece în carbonat de potasiu, ce este recirculat, şi hidrogen sulfurat, ce este valorificat prin combustie la bioxid de sulf. Compania Shell a experimentat în Olanda un procedeu de absorbţie uscată a bioxidului de sulf rezidual, prin care se afirmă că se recuperează 90% din cantitatea totală de bioxid de sulf existentă în gaze reziduale conţinînd maximum 5% bioxid de sulf. Absorbţia decurge prin trecerea gazelor printr-un strat fix de oxid de cupru pe suport de alumină, la o temperatură de circa 400°C. Regenerarea absorbentului se realizează trecînd prin coloana de absorbţie gaze reductoare, ca: hidrogen, oxid de carbon sau hidrocarburi inferioare. Dacă instalaţia descrisă este operată împreună cu o instalaţie Claus de recuperare a sulfului, randamentul total de recuperare atinge 88%. Specialiştii apreciază că procedeul va fi utilizat în viitor în ţările în care conţinutul în sulf al combustibililor va fi limitat la cantităţi mici şi care va implica construirea de instalaţii de desulfurare a hidrocarburilor. În acest sens se citează, ca exemplu, situaţia Suediei, în care, în anul 1972 conţinutul în sulf al oricărui combustibil comercializat nu trebuie să depăşească 2,5, iar în Stockholm nu trebuie să depăşească 1%.

În industria fosforului şi a acidului fosforic unica bază de materii prime o constituie pe plan mondial fosfaţii naturali cu un conţinut între 55 şi 85% fosfat tricalcic. Celelalte două baze de materii prime larg folosite în trecut, şi anume zgurile metalurgice şi făina de oase au căpătat în ultimii ani o importanţă cu totul minoră.

La nivelul anului 1969, consumul mondial de fosfaţi naturali a atins 78,7 mil. t. Cel mai mare producător şi consumator de fosfaţi naturali este S.U.A., care în anul 1969 a extras 36 500 000 t din care a consumat 26 300 000 t şi a exportat 10 230 000 t, situîndu-se pe locul doi foarte aproape de Maroc. care este cel mai mare exportator de fosfaţi naturali din lume, Cel de-al doilea mare producător de fosfaţi naturali este Uniunea Sovietică al cărui nivel de producţie depăşeşte 16 mil. t. Din punct de vedere al exportului Uniunea Sovietică ocupă locul al treilea, fosfaţii extraşi în U.R.S.S. fiind exportaţi nu numai în ţările socialiste, ci şi în Italia, R. F. a Germaniei, Anglia, Norvegia şi alte ţări.

Ca nivel de producţie Africa de nord deţine locul al treilea în privinţa extracţiei de fosfaţi naturali, cu un nivel de producţie de 14 mil. t. Consumul intern fiind foarte redus, Africa de nord deţine primul loc în lume în ceea ce priveşte volumul exportului. Dintre ţările Africei de nord, Marocul deţine primul loc, volumul producţiei de fosfaţi naturali atingînd 10 800 000 t în 1969, din care 10 300 000 t au fost exportate. În afară de Maroc, Algeria şi Tunisia sînt ţări producătoare de fosfaţi, a căror producţie va spori simţitor în anii care urmează, ca urmare a investiţiilor în curs. Alte două ţări africane, a căror producţie va cunoaşte o mare dezvoltare, sînt Togo şi Senegal, a căror producţie a atins în anul 1969, respectiv 1 470 000 t şi 1 270 000 t.

Alte regiuni producătoare de fosfaţi naturali mai sînt Oceania, cu circa 4 mil. t anual şi Orientul Mijlociu cu o producţie anuală de circa 2,6 mil. t. Pentru anul 1976, în unele ţări s-au făcut previziuni privind producţia de fosfaţi naturali, din care sînt de menţionat: Marocul cu 20 mil. t. Tunisia cu 8 mil. t şi Rio de Oro cu 3,5 mil. t.

Fosfaţii naturali sînt în principal utilizaţi la fabricarea îngrăşămintelor chimice şi a detergenţilor şi numai în mică măsură calcinaţi şi defluoruraţi pentru hrana animalelor (circa 4,5 mil. t anual, sau simplu măcinaţi sub formă de hiperfosfaţi în soluri conţinînd substanţe organice.

Fabricarea fosforului elementar nu consumă în medie decît 8% din cantitatea de fosfaţi produsă pe plan mondial.

Pentru prepararea tripolifosfatului de sodiu necesar în industria detergenţilor se consumă în medie 5% din producţia mondială de fosfaţi naturali, cel mai mare consumator devenind astăzi îngrăşămintele chimice în care fosfaţii sînt atacaţi cu acid sulfuric sau azotic, îngrăşămintele consumînd astfel 77% din producţia mondială de fosfaţi naturali.

În ceea ce priveşte fosforul elementar acesta se produce în cuptoare electrice de 50 000—70 000 kW, randamentul de extracţie depăşind 95%.

Consumurile specifice de materii prime, utilităţi şi manoperă pe tona de fosfor elementar, sînt următoarele:

fosfaţi	7—8 t
cuarţ	2—3 t
cocs	1,2—1,5 t
electrozi	0,04 t
energie electrică	13—14 000 kW ore
bioxid de carbon, gaz de protecţie	500 m^3
apă de răcire	1500 m^3
manoperă	10 ore om
cheltuieli de întreţinere	3,5% din valoarea investiţiilor

Tendința de creștere a capacităților de producție a cuptoarelor pare să se fi limitat în ultimul timp la cuptoare de 50 000 kW, cuptoarele mai mari fiind mai greu de exploatat, datorită dificultăților întîmpinate la evacuarea căldurii și a eroziunii piritelor.

Pe linia fabricării fosforului elementar s-au inițiat numeroase cercetări, atît în vederea utilizării stratului fluidizat sau a patului mobil, cît și a cuptoarelor cu plasmă. Din lipsa unor tendințe de creștere a utilizării fosforului elementar, industria nu a acordat acestor cercetări credite suficiente pentru ca vreunul din noile procedee să fi ajuns la faza industrială.

Principala utilizare a fosforului elementar, în special în S.U.A., Canada și Anglia, o constituie fabricarea polifosfaților alcalini. Procedeele de purificarea acidului fosforic pe cale umedă, puse la punct în ultimii ani și reducerea prețului de vînzare al sulfului și respectiv al acidului sulfuric, fac ca polifosfatul alcalin să se fabrice pe măsură tot mai mare pe cale umedă. Pe de altă parte procesul de entroficare al apelor generat de cantitățile tot mai mari de fosfați alcalini utilizați de industria detergenților a început să limiteze consumul acestora.

În problema eutroficării, respectiv a unei proliferări exagerate a algelor în lacuri și rîuri părerile experților în ultimul timp au început să difere în ceea ce privește cauza principală a acestui fenomen. Unii experți, în baza analizelor acestor alge au ajuns la concluzia că la o parte fosfor, în structura acestora, există 21—23 părți azot și 157 pînă la 375 părți carbon, așa încît principala cauză a eutroficării ar fi existența unor cantități mari de bioxid de carbon și de azot și nu prezența fosforului.

Înlocuitorii polifosfaților alcalini în detergenți nu s-au dovedit într-adevăr superiori, așa încît tripolifosfatul de sodiu continuă să fie utilizat. Producția mondială de polifosfați — tripolifosfați și pirofosfați — a depășit 3,5 mil. t anual, o mare parte din aceasta fabricîndu-se din fosfor elementar.

Un alt consumator de fosfor îl constituie industria siderurgică sub formă de acid fosforic și fosfați atît pentru protejarea tablelor împotriva coroziunii prin fosfatare, cît și pentru degresarea acestora înainte de decapare sau vopsire. În ultimul timp, un număr tot mai mare de grunduri conțin acid fosforic. În sfîrșit, fosforul alb este folosit la fabricarea fosfurilor de cupru și de staniu care sînt dezoxidanți puternici.

Consumatorii mai mici de fosfor elementar sînt: industria alimentară, sub formă de acid fosforic și fosfați de calciu și de sodiu pur, industria de prelucrarea țițeiului pentru fabricarea de catalizatori și de cloruri și sulfuri necesari unor lubrifianți speciali, industria textilă ca agent de albire și industria chibriturilor.

Din 19 500 t fosfor consumate în Franța în 1969, 14 000 t au servit la fabricarea de acid fosforic pur, 1500 t la fabricarea de sulfuri de fosfor, 800 t la fabricarea de clorură de fosfor, 1200 t în diverse sectoare industriale, iar 2000 t în metalurgie și laboratoare. Producția mondială de fosfor elementar a crescut de la 50 000 t în 1939 la 110 000 t în 1945 și 145 000 t în 1948. Începînd din acest an producția mondială de fosfor a crescut spectaculos atingînd 945 000 t în anul 1969 ca urmare a dezvoltării producției de detergenți. Cei mai mari producători de fosfor sînt în anul 1969:

S.U.A.	525 000 t
U.R.S.S.	105 000 t
Olanda	60 000 t
Canada	40 000 t
R. D. Germană	30 000 t
R. F. a Germaniei	25 000 t
Japonia	25 000 t
Franța	19 000 t
Anglia	15 000 t

Viitorul dezvoltării producției de fosfor elementar este în mare măsură condiționat de consumul de polifosfați alcalin în industria detergenților.

Așa cum s-a arătat anterior principalul consumator de fosfați naturali îl constituie industria acidului fosforic pe cale umedă. Pentru instalațiile actuale cu capacități de 500 t/zi P_2O_5 care corespund unor instalații de acid sulfuric de 1500 t/zi, consumurile specifice pe tona de P_2O_5 sub formă de acid fosforic de 50—54% sînt următoarele:

Fosfați naturali cu 34,5% P_2O_5	3 t
Acid sulfuric (100%)	2,47 t
Energie electrică	80 kWh
Apă industrială	90—150 m^3
Apă de proces	5—10 m^3
Aburi	2—2,2 t
Manoperă	1—3 om/oră
Cheltuieli de întreținere	4% din investiții

În afara procedeelor convenționale care cuprind și instalațiile necesare concentrării acidului fosforic pînă la concentrația de 50—54%, în ultimul timp se folosesc procedee ce nu implică concentrarea și care permit obținerea directă de acid fosforic de 42—45% P_2O_5. Acestea prevăd în majoritatea cazurilor un dublu atac și o dublă cristalizare. Atacul primar al fosfaților cu acid sulfuric permite la temperaturi ridicate obținerea unui acid fosforic concentrat, precum și a sulfatului de calciu sub formă de hemihidrat.

Atacul secundar permite recristalizarea hemihidratului sub formă de gips cu recuperarea P_2O_5 sub formă de acid diluat care se reciclează. Astfel de procedee au început să fie industrializate în Anglia, Olanda, Japonia S.U.A. și Franța.

Atacul nitric folosit în ultimul timp pentru a economisi acidul sulfuric este utilizat la fabricarea de îngrășăminte și numai foarte rar la fabricarea de acid fosforic pur. Atacul cu acid clorhidric, aplicat în procedeele Dow — S.U.A. și I C I — Israel, extracția acidului fosforic cu ajutorul unor hidrocarburi, ridică unele probleme în ceea ce privește recuperarea solvenților.

Consumul mondial de îngrășăminte cu fosfor a crescut de la 13 700 000 t P_2O_5 în 1965 la 17 800 000 t P_2O_5 în 1969 și se prevede o creștere pînă la 25 000 000 t P_2O_5 în 1975 și respectiv 32 000 000 t P_2O_5 în anul 1980. Consumul de îngrășăminte azotoase se prevede a crește în aceeași perioadă într-un ritm și mai susținut.

Consumul de îngrășăminte fosfatice este inegal repartizat pe continente, consumul cel mai mare aparținînd Europei și apoi S.U.A. În anul 1969, țările vest europene au consumat 5 mil; t/an, țările din răsăritul Europei 4 200 000 t/an, S.U.A. și Canada 5 mil. t/an, iar întreaga Asie 2 500 000 t/an P_2O_5. Din cele 17 800 000 t P_2O_5 consumate pe plan mondial în anul 1969 numai 7 mil. t sînt trecute prin acid fosforic ce se separă, restul fiind consumate sub formă de îngrășăminte fără separarea acidului fosforic. În ultimii ani se manifestă tot mai net tendința abandonării îngrășămintelor cu un conținut redus de P_2O_5, ca, de exemplu, superfosfatul, locul acestuia fiind luat de superfosfatul triplu, fosfații de amoniu sau de îngrășămintele complexe. În cadrul acestora, îngrășămintele de tipul N_2: P_2O_5; K_2O 10: 10: 10 sînt tot mai mult înlocuite de îngrășăminte de tipul 15: 15: 15 sau 17: 17: 17 și se vorbește tot mai frecvent în ultimul timp de îngrășăminte complexe de tip 19: 19: 19.

Tendința de fabricare a unor îngrășăminte complexe cu un conținut cît mai ridicat în elemente nutritive, precum și extinderea utilizării de îngrășăminte lichide vor impune metode de purificare noi a acidului fosforic obținut pe cale umedă.

Producția de acid fosforic pe cale umedă este în continuă creștere cu toată panica creată printre producătorii de fenomenul de eutroficare a apelor. Indicele de creștere anual al producției de acid fosforic pe cale umedă pe plan mondial este în medie de 15% și se apreciază că el nu se va diminua în anii care urmează. În prezent producția mondială de acid fosforic depășește 9 mil. t P_2O_5, iar în perspectivă va spori atît prin creșterea actualilor consumatori, cît și prin apariția unor noi îngrășăminte concentrate ce vor necesita acid fosforic și care vor lua locul superfosfatului. Începînd din anul 1965 prin tehnologiile de fabricație folosite acidul fosforic devine un produs transportabil, amenajîndu-se în acest sens vapoare cu care Europa de vest a început să importe cantități din ce în ce mai mari din Mexic care și-a organizat transporturile pentru capacități de export de 300 000 t/an P_2O_5. S.U.A., Belgia, Olanda, Tunisul, Israelul și Iranul s-au echipat, de asemenea pentru transportul de acid fosforic de ordinul a 100—160 000 t/an P_2O_5 fiecare. În Maroc și Algeria sînt proiectate instalații care să permită în viitorul apropiat exportul de acid fosforic în locul fosfaților naturali. Țările în

curs de dezvoltare care deţin zăcăminte importante de fosfaţi naturali au tot interesul să exporte P_2O_5 sub formă de acid fosforic pentru a consuma cît mai multă manoperă proprie, în timp ce ţările industrializate lipsite de astfel de zăcăminte nu manifestă tendinţe de opoziţie faţă de această politică. Astfel, Franţa a importat atît acid fosforic, cît şi îngrăşăminte complexe şi mixte a căror valoare atinge pînă la 50% din producţia proprie, principalii exportatori fiind Belgia, Olanda, R. F. a Germaniei şi S.U.A.
O formă nouă de transport a acidului fosforic ce se prevede că va cîştiga mult teren în perspectivă îl constituie fosfatul monoamonic, respectiv un fosfat de amoniu foarte slab amonizat care este de fapt o formă solidă foarte concentrată de transport a acidului fosforic.

★ ★ ★

Uniunea Sovietică a semnat un contract, în valoare de 250 mil. dolari, cu firma japoneză Troray, privind construirea a patru mari unităţi chimice, care includ fabrici de fibre sintetice şi materiale plastice. Aici se vor produce anual 50 000 t poliester, 20 000 t/an fire de nylon, peliculă de policarbonaţi şi de poliesteri.

★

În cadrul fabricii de la Wesseling — R.F.G., societatea Degussa dezvoltă „considerabil" capacitatea de producţie a acroleinei, ca urmare a cererii din ce în ce mai mari de materie primă pentru fabricarea metioninei.
Procedeul de fabricaţie constă în oxidarea în fază gazoasă a propilenei, utilizînd un catalizator cu eficienţă crescută.
În acest scop, pentru prima dată se poate returna ca sub-produs acid acrilic cu puritatea 99,5%, pentru care există cerere mare pe piaţa mondială.

★

Societatea UHDE construieşte, pentru firma indiană Fertilizer Corp. of India, o instalaţie pentru depozitarea amoniacului la presiune joasă, în cadrul unităţii de îngrăşăminte de la Bombay. Aceasta va avea o capacitate de depozitare de 15 000 t amoniac la—34°C. Darea în exploatare este prevăzută pentru prima jumătate a anului 1973.

★

Societatea japoneză Sumitomo Shipbuilding a pus la punct un procedeu de epurare a apelor reziduale de la fabricile de acrilonitril, care a fost cumpărat de o serie de firme din America şi Europa. În mod obişnuit, aceste ape, cu un conţinut ridicat de cianogen, se tratează cu clor gazos.
Sumitomo a descoperit o bacterie care descompune cianogenul şi a dezvoltat la scară industrială un procedeu biologic, ce permite reducerea preţului de cost cu 10%.

★

O instalaţie pentru producerea a 450 t/zi acid azotic 100% a intrat în funcţiune la sfîrşitul lunii aprilie 1971, la Willebroek — Belgia. Fabrica produce pe două linii, şi anume: 180 t/zi acid azotic de 58% şi 270 t/zi acid cu 53%.
Societatea Uhde este responsabilă pentru proiectare, inginerie, construcţie şi procurarea unei părţi din utilajele principale.

★

Producţia de îngrăşăminte complexe şi de nitrocalcar din cadrul Uzinei de la Aviles — Spania se va dubla.
Aici se vor fabrica încă 200 000 t/an nitrocalcar şi 120 000 t/an îngrăşăminte complexe.
Noile unităţi vor fi construite cu ajutorul tehnic al firmei Uhde.

★

În cadrul combinatului de îngrăşăminte complexe de la Police — Polonia, este prevăzut ca pînă la sfîrşitul anului 1975 să se construiască noi unităţi de producţie, şi anume: o fabrică de fosfaţi de amoniu cu o capacitate anuală de 250 000 t şi alta de îngrăşăminte complexe de 450 000 t/an.
În prezent se produc anual 250 000 t fosfaţi de amoniu.

★

În Brazilia, la Camacari, este în construcţie prima fabrică de melamină din această ţară. Nu au fost publicate date în legătură cu capacitatea de producţie şi valoarea investiţiei. Se ştie numai că instalaţia se realizează cu ajutorul tehnic al firmei engleze Foster Wheeler Ltd., care asigură ingineria, proiectarea şi o parte din utilajele principale. Fabrica va lucra după procedeul Stamicarbon.

★

Un nou procedeu pentru separarea clortetraciclinei sub formă de clorhidrat a fost patentat de curînd în Cehoslovacia. Acesta prezintă o serie de avantaje, printre care cel mai important constă în prelucrarea volumului mare de mediu de fermentaţie într-o singură operaţie, cu obţinerea unui volum mult mai mic.
În principal, procedeul constă în tratarea sării de tetraciclină şi metal alcalinopămîntos, de exemplu calciu sau magneziu, cu acid clorhidric, pînă la *p*H 0,5 — 2,5, în prezenţa unui solvent organic miscibil cu apa.
Clorhidratul de clortetraciclină este apoi separat şi purificat după procedeul obişnuit de cristalizare.
Randamentul de fabricaţie ajunge la 85—90%, obţinîndu-se un produs de puritate mare cu o eficacitate de 950—990 μg/mg.
Procedeul este în curs de aplicare într-o fabrică de medicamente, la o capacitate ce nu a fost publicată.

★

Societatea Fison a pus de curînd la punct un procedeu de fabricare a acidului fosforic într-o singură treaptă, după metoda cu semihidrat, în cadrul instalaţiei de la Vlaardingen — Olanda, care funcţionează în bune condiţii de peste un an.
Procedeul lucrează în condiţii care permite obţinerea semihidratului stabil, fără conversia acestuia la gips, şi, deci, necesită o singură filtrare.
Controlul reacţiei este în întregime automatizat. Temperatura de reacţie este cuprinsă între 98 şi 102°C.
Viteza de filtrare este de 4 t/zi m^2, cu 3 sau 4 spălări în contracurent.
Investiţiile pentru o fabrică de 75 000 t/an P_2O_5 sînt de 2 mil. dolari, în care nu sînt incluse costurile depozitului de acid şi instalaţia de recuperare a fluorului.
Consumurile specifice pentru 1 t. P_2O_5, utilizînd fosforită de Maroc, la un randament de fabricaţie de 94 % sînt:
Rocă fosfatică (33,5% P_2O_5) 3,17 t/t.
H_2SO_4 (100 %) 2,77 t/t
Vapori 0,20 t/t
Apă pentru proces, 6,0 m^3/t
Apă de răcire 22,0 m^3/t
Energie electrică 125 kwh/t.

★

Societatea Koppers — Anglia aplică, în două instalaţii industriale, un procedeu nou de separare a aromatelor, utilizînd la faza de distilare extractivă derivaţii morfolinei sub formă de amide ale acizilor alifatici.
Unul dintre solvenţii cei mai interesanţi îl constituie *n*-formilmorfolina, care se poate obţine uşor din morfolină şi acid formic.
Selectivitatea mare a acestei clase de solvenţi permite o separare foarte uşoară şi cu randamente mari a metilciclohexanului de benzen şi, în general, a produselor aromate din materiile prime cu conţinut ridicat de nearomate. De asemenea este posibilă, prin această metodă, separarea simultană a două tipuri de produse aromate, puritatea acestora ajungînd la peste 98%.
Aceşti solvenţi nu sînt corosivi în condiţiile de lucru cerute de proces, putîndu-se astfel utiliza ca material de construcţie oţelul carbon obişnuit.
În Anglia este în construcţie, încă o instalaţie industrială de recuperare a benzenului din produsele de pirioliză a ţiţeiului, cu o capacitate anuală de 100 000 t benzen, randamentul fiind de 95%.

★

Producţia de fosfor elementar a Statelor Unite a scăzut în anul 1970 cu

5% față de 1969, cînd s-au produs 597 000 t respectiv 629 000 t.
Aceasta se datorește în mare parte cererii din ce în ce mai mici de tripolifosfat de sodiu, care reprezintă 40% din totalul de fosfați tehnici fabricați în această țară. Într-o serie de state, ca: New-York, Connecticut și altele, în cadrul luptei împotriva poluării mediului înconjurător, începînd cu 1 iunie 1973, conținutul de fosfor în detergenți a fost limitat de 8,7%.
Industria de fosfor elementar a fost, de asemenea, afectată și de prețul de cost ridicat al energiei electrice și al cărbunelui, în timp ce producția acidului fosforic de cale umedă continuă să fie impulsionată de costurile scăzute ale sulfului și rocii fosfatice.

★

În Italia, la Porto Empedocle, Societatea Montedison construiește o fabrică de azotat de potasiu cu o capacitate anuală de 170 000 t, ce urmează să intre în funcțiune în 1972. Aceasta este cea de-a doua fabrică de azotat de potasiu din această țară, prima fiind în exploatare la Crotone.
Alte țări producătoare de azotat de potasiu sînt: Franța, Japonia, Ungaria, Israel, Spania, S.U.A. și U.R.S.S.
În același timp, Societatea Montedison are în proiect construirea unei fabrici în Sicilia pentru dezvoltarea fabricării sulfatului de potasiu.

★

În Statele Unite, Oak Ridge National Laboratory a pus la punct un procedeu nou de extracție cu solvenți a uraniului, din acidul fosforic de cale umedă, ce permite obținerea oxidului de uraniu „relativ pur".
Procedeul, experimentat într-o instalație-pilot mai mulți ani, a arătat că prețul de cost este competitiv cu acela al produsului obținut din minereuri cu uraniu. S-a estimat că aproximativ 2 000 t uraniu sînt dizolvate în acidul fosforic de cale umedă și că peste 90% din acesta poate fi recuperat după noua metodă. Se preconizează construirea unei instalații de recuperare pe lîngă o fabrică mare de acid fosforic în S.U.A., și alta în Canada, la Toronto.

★

Societatea Multi-Minerals Ltd. din Canada construiește la Nemegos, Ont., în apropiere de mina de rocă fosfatică, un combinat pentru producerea fosfaților de calciu furajeri.
Acidul fosforic se va fabrica după procedeul „multi", pus la punct cu cîțiva ani în urmă în Germania. Dintre fosfații de calciu ce urmează a se obține se menționează fosfatul monocalcic pur și fosfatul de calciu cu un conținut de fosfor de 22,9% — valoare teoretică maximă. Fluorul, elementul critic al fosfaților furajeri, nu va depăși 500 p.p.m. De asemenea, conținutul de metale grele va fi sub aceeași valoare.
Fabrica, cu o capacitate anuală de 70 000 t fosfat dicalcic, urmează să producă în 1972.

★

În Uniunea Sovietică este în construcție o instalație pentru fabricarea benzenului după procedeul japonez MHC al firmei Mitsubishi Petrochem Co., care prezintă o serie de avantaje, și anume: nu mai este necesară utilizarea catalizatorului și permite obținerea unui produs ultrapur.
Nu au fost publicate date în legătură cu capacitatea instalației, se știe numai că investițiile se ridică la 4,5 mil. dolari, din care 1/8 reprezintă valoarea asistenței tehnice.
Constructorul principal este Societatea Toyo Eng. Ltd.

★

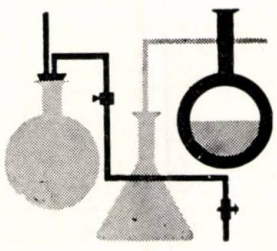
În Italia, Societatea Montecatini-Edison realizează o fabrică de acrilonitril cu o capacitate de 100 000 t /an pe o singură linie de fabricație, ce va lucra după un procedeu propriu de amonooxidare catalitică a propilenei. Caracteristica procedeului o formează noul catalizator, care este selectiv și stabil și constă dintr-un amestec de oxizi de telur, ceriu și molibden pe un suport microsferoidal de silice. Reacția are loc la temperaturi cuprinse între 420 și 460° C și la presiunea de circa 2 kg/cm^2; timpul de contact este de 2—8 s. Catalizatorul prezintă o excelentă stabilitate termică, nu se sfărîmă și are o durată lungă de folosire. Instalația urmează să intre în funcțiune în 1973.

★

Un nou procedeu japonodanez Nissui-Topsoe, pentru fabricarea formaldehidei din metanol, se aplică la scară industrială în Japonia, la Nihon-Suiso, într-o instalație cu o capacitate de 12 000 t/an, care a intrat în funcțiune la sfîrșitul anului 1971. Procedeul constă din oxidarea metanolului într-un reactor tubular, utilizînd un catalizator pe bază de crom și feromolibden activat.

★

Societatea engleză I.C.I. a semnat un acord cu firma „Mitsubishi" privind achiziționarea de către aceasta a procedeului japonez pentru fabricarea și comercializarea în Marea Britanie a tetrahidrofuranului și gama-butirolactonei.
Ca materie primă se folosește anhidrida maleică, reacția avînd loc în prezența unui catalizator pe bază de nichel.
Începînd din 1972, în Scoția va intra în funcțiune o fabrică de anhidridă maleică de 10 000 t/an, care va fi prelucrată în tetrahidrofuran și gama-butirolactonă.



• DOCUMENTARE • DOCUMENTARE •

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Echilibrele chimice ale reacţiilor care au loc în timpul proceselor de aminare ale alcoolilor inferiori. S-au studiat echilibrele chimice ale reacţiilor de hidrogenare-aminare care au loc în timpul proceselor de preparare a aminelor din următorii alcooli inferiori: etanol, 2-propanol, butanol, 2-butanol şi ciclohexanol. Pe baza datelor experimentale obţinute în intervalul de temperaturi de 110—190°C au fost calculate constantele de echilibru ale reacţiilor de formare a aminelor primare, secundare şi terţiare şi ale reacţiilor dehidrogenare ale compuşilor carbonilici. Din valorile constantelor de echilibru s-au dedus valorile entalpiilor pentru reacţiile studiate. S-a stabilit că valorile constantelor de echilibru ale reacţiilor de aminare ale alcoolilor primari sînt mai mari cu aproximativ un ordin de mărime faţă de cele ale constantelor de echilibru ale reacţiilor de aminare ale alcoolilor secundari.

Pašek, J., Richter, P., Volf, J., Matouš, M. şi Kondelik, P., Chem. Prům., **21 (46)**, nr. 10, oct. 1971, p. 491—495.

Unele caracteristici termodinamice ale apei în soluţiile de halogenuri alcaline la temperaturi ridicate. S-au calculat următoarele valori ale caracteristicilor termodinamice ale soluţiilor apoase de LiCl, NaCl, KCl şi KF: căldura de evaporare a apei din soluţii; entalpia apei; căldura de diluţie; entropia relativă a apei în soluţii. S-a stabilit corelaţia existentă între aceste valori şi cele ale temperaturii şi concentraţiei soluţiilor, precum şi cu energiile de hidratare a ionilor în soluţii. Din valorile entropiilor rezultă că ridicarea temperaturii soluţiilor duce la creşterea gradului de ordonare a apei din acestea, comparativ cu cel al apei pure, cercetată în condiţii similare.

Urusova, M. A., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Him., nr. 8, aug. 1971, p. 1613—1618.

Performanţa unor catalizatori eterogeni în reacţii organice. I. Date cinetice şi profile experimentale obţinute cu catalizatori poroşi, proaspeţi sau îmbătrîniţi de silice-alumină. În continuarea unor studii teoretice cu privire la selectivitatea şi activitatea izotermică în catalizatori granulaţi, proaspeţi şi îmbătrîniţi, este cercetată din punct de vedere experimental conversia, catalizată de un catalizator poros de silice-alumină, a acetaldehidei la crotonaldehidă, reacţie interesantă întrucît reprezintă etapa preliminară a unui proces pentru prepararea piridinelor.
Profilele de selectivitate obţinute au indicat o cinetică de reacţie, unde compuşii cu carbon produşi în timpul conversiei provin prin descompunerea crotonaldehidei. De asemenea s-a constatat influenţa puternică a îmbătrînirii catalizatorului asupra selectivităţii lui catalitice.

Del Borghi, M., Ferraiolo, G. şi Giordani, M., Ind. Chim. Ital. **7**, nr. 10, oct. 1971, p. 144—149.

INGINERIE CHIMICĂ

Estimarea datelor de echilibru izotermic—izobaric vapori—lichid pentru amestecuri de metanol — etanol. Sistemul metanol — etanol nu ascultă de legea lui Raoult nici în stare lichidă, nici în stare de vapori. Problema de a găsi o metodă adecvată pentru evaluarea compoziţiei vaporilor în echilibru cu un lichid de compoziţie cunoscută în condiţii date de presiune şi temperatură nu este însă satisfăcător rezolvată.
În articol se prezintă o ecuaţie empirică care permite estimarea concentraţiei vaporilor de metanol în echilibrul vapori-lichid de metanol-etanol pentru orice compoziţie a lichidului şi presiune totală de vapori. Ecuaţia este valabilă în condiţii izoterme sau izobare.

Butcher, K. L. Robinson, W. I. şi Medani, M. S., Brit. Chem. Eng. Proc. Tech. **16**, nr. 10, oct. 1971, p. 915—917.

Determinarea productivităţii preîncălzitoarelor de gaze pentru sinteze exotermice, de exemplu pentru amoniac şi metanol. Dimensionarea preîncălzitoarelor de gaze pentru sinteze exotermice se face de obicei empiric, pe baza experienţei uzinale existente. Autorul propune o metodă originală de calcul, bazată pe analiza bilanţului termic al procesului de preîncălzire. Metoda propusă este exemplificată pentru cazul sintezei amoniacului.

Moran, V., Technika Chemii — Praha, nr. 44, 1971, p. 1—5.

Situaţia actuală şi posibilităţile de dezvoltare a proceselor de cristalizare industrială. Se prezintă o trecere în revistă a principalelor probleme legate de procesele de cristalizare industrială. Una dintre problemele fundamentale în acest domeniu o constituie fenomenul de formare a germenilor de cristalizare, fenomen care în prezent nu poate fi considerat ca fiind complet studiat, atît din punct de vedere practic, cît şi teoretic. Se propune elaborarea unui sistem unitar de efectuare a determinărilor şi de interpretare a rezultatelor cinetice privind procesele de cristalizare. Se prezintă o serie de aspecte legate de rolul impurităţilor în procesul de cristalizare, modelarea matematică a cristalizării şi procedeele noi de cristalizare industrială.

Nyvlt, J., Chem. Prům., **21 (46)**, nr. 10, oct. 1971, p. 479—485.

Influenţa vibraţiilor ultrasonice asupra mărimii picăturilor şi a suprafeţei interfaciale în coloane cu pulverizare. Vibraţiile ultrasonice dirijate asupra unei coloane de extracţie prin pulverizare măresc eficacitatea extracţiei. Nu se ştie însă, dacă această îmbunătăţire este cauzată de un mai bun coeficient de transfer de masă sau de o mărime a suprafeţei interfaciale.
În lucrare sînt discutate rezultatele cercetărilor privind mărirea suprafeţei interfaciale prin micşorarea mărimii picăturilor (ca fază dispersă s-a folosit apă, iar ca fază continuă, fie o soluţie de acid acetic în metiletilicetonă, fie 1,1,2 — tricloretan, componentele fiind în prealabil saturate). Prin analiză dimensională, urmată de o interpretare cu computer a rezultatelor experimentale, s-a obţinut o corelaţie empirică care prezice descreşterea mărimii particulelor cauzată de vibraţii ultrasonice. De asemenea, se prezintă o relaţie liniară pentru dependenţa datelor de suprafaţă interfacială, care se referă la raportul dintre intensitatea de radiaţie şi intensitatea minimă care produce cavitaţie.

Chen, E. C. şi Chon, W. Y., Brit. Chem. Eng. Proc. Tech., **16**, nr. 10, oct. 1971, p. 919—921.

Comportarea dinamică a unor coloane cu umplutură care funcţionează cu amestecuri neideale. Pe o coloană de rectificare au fost studiate funcţiile staţionare şi cele dependente de concentraţii ale unui amestec binar neideal, şi anume 2,2,4-trimetilpentan-toluen. S-a constatat că apropierea de o nouă stare staţionară în urma perturbaţiilor care au loc în raporturile de reflux se produce practic, conform legii duratei derivate pentru amestecuri ideale.
În continuare sînt indicate procedeele după care se pot calcula soluţiile staţionare, precum şi cele care depind de durată. Comportarea coloanei care funcţionează cu acest sistem şi cu raporturi ridicate de reflux poate fi ilustrată printr-un model liniar, destul de simplu. Totuşi s-a constatat că la un raport redus lichid/vapori, influenţa dependenţei concentraţiei de fluxul de materie este sensibilă. Rezultate similare au fost obţinute de alţi autori în cazul măsurătorilor pe sistemul etanol/apă.

Borchardt, E. şi Wagner, H. G., Chem. Ing. Tech., **43**, nr. 17, sept. 1971, p. 956.

CHIMIE ANORGANICĂ

Sistemul cuaternar Na/F,Cl, Br, I. S-a cercetat prin metodele vizuală politermică şi termografică sistemul cuaternar format din sărurile halogenate de sodiu: NaF—NaCl—NaBr—NaI. Sistemul cercetat prezintă o deosebită importanţă practică, fiind utilizat pentru: băi termice şi de electroliză, fluxuri, electroliţi pentru pile de combustie, ca transportor de căldură etc. S-a trasat

diagrama de echilibru a sistemului cercetat şi s-au determinat limitele de stabilitate a soluţiilor solide ternare existente în sistem. Temperatura minimă de cristalizare a sistemului cuaternar este de 521°C.

Buhalova, G. A., Scegurova, G. A. şi Iagubian, E. S. J. Neorg. Him., **16**, nr. 9, sept. 1971, p. 2589–2591.

Descompunerea termică şi structura peroxizilor de magneziu, zinc şi cadmiu. Folosind metoda atomilor marcaţi, s-a cercetat structura peroxizilor de magneziu, zinc şi cadmiu, compuşi puţin cunoscuţi, pentru care se admitea pînă de curînd formula generală O—Me—OOH·xH_2O. Pe baza cercetărilor efectuate au fost stabilite următoarele formule ale compuşilor cercetaţi: $MgO_2 \cdot 0{,}5H_2O$; $ZnO_2 \cdot 0{,}5H_2O$; $CdO_2 \cdot 0{,}5H_2O$. Prin încălzire, peroxidul de magneziu se descompune cu ruperea legăturii peroxidice, iar peroxizii de zinc şi de cadmiu îşi păstrează 50% din legăturile peroxidice iniţiale.

Lunenok-Burmakina, V. A. şi Kuprii, V. Z., J. Neorg.. Him., **16**, nr. 9, sept. 1971, p. 2331–2334.

INDUSTRIA ANORGANICĂ

Studiul procesului de absorbţie în două trepte în reactoarele de contact pentru oxidarea SO_2. Pe baza unui model matematic al procesului s-au efectuat o serie de calcule privind cea de-a doua etapă a procesului de contact din reactoarele industriale, folosite pentru oxidarea bioxidului de sulf pînă la trioxid de sulf. Ecuaţiile deduse au servit pentru trasarea curbelor care exprimă dependenţa vitezei de reacţie de gradul de conversie şi variaţia gradului de conversie în funcţie de temperatura iniţială a gazelor folosite pentru treapta a doua de contact. Rezultatele calculelor au fost confirmate experimental în două unităţi industriale pentru producerea H_2SO_4, aflate în funcţiune în R.P. Polonă.

Kowalewski, Z., Gapinska, T. şi Weselowski, J., Przem. Chem., **50**, nr. 9, sept. 1971, p. 580–583.

Cercetări asupra obţinerii acidului sulfuric din gaze cu un conţinut mic de bioxid de sulf prin procedeul de cataliză în soluţie. Unul dintre procedeele de valorificare a bioxidului de sulf din gazele cu un conţinut mic de SO_2 se bazează pe procedeul de cataliză în soluţie, care constă, în esenţă, în oxidarea bioxidului de sulf cu oxigen din aer, efectuată în soluţii apoase de catalizatori (săruri de mangan sau de fier). Autorii au cercetat condiţiile de obţinere a acidului sulfuric din gaze reziduale cu 0,75—5,0% SO_2. Absorbţia s-a efectuat în strat spumant, în soluţii apoase de $FeSO_4$, la temperaturi de 70—90°C, la o viteză lineară a gazelor de 0,4—1,0 m/s. Gradul de conversie a SO_2 depinde de concentraţia H_2SO_4 rezultată în soluţie. Astfel, la o creştere a concentraţiilor H_2SO_4 de la 25 la 250 g/l, gradul de conversie scade de la 0,98 la 0,75.

Badowska, I., Przem. Chem., **50**, nr. 9, sept. 1971, p. 577–579.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Precipitarea nichelului şi a cobaltului din soluţii acide cu hidrogen sulfurat. S-a cercetat precipitarea nichelului şi a cobaltului cu H_2S, din soluţii acide de sulfaţi. Soluţia iniţială avea următoarea compoziţie: 21,0 g/l Ni; 2,08 g/l Co; 4,5 g/l Fe; 30,3 g/l H_2SO_4 liber. Precipitarea s-a efectuat în autoclavă, la presiuni de 9—14 kg/cm² şi la temperaturi de 100—140°C. După 20 minute, randamentul de precipitare al cobaltului era de 90—98%, iar al nichelului — de peste 99%. Tehnologia de lucru propusă poate fi utilizată pentru valorificarea nichelului şi cobaltului din soluţiile hidrometalurgice.

Victorovici, G. S., Serikov, A. P., Naumov, V. V., Kleţ, V. E. şi Sneerson, I. M., Ţvet. Metalli, **44**, nr. 10, oct. 1971, p. 11–15.

Cercetări la scară semiindustrială asupra procesului de leşiere acidă a cenuşilor de zinc în strat fluidizat. S-a cercetat o nouă tehnologie de leşiere acidă a cenuşilor de zinc, într-un aparat de fluidizare semiindustrial cu înălţimea de 2,7 m şi volumul de 150 l. Pentru leşiere s-a utilizat o soluţie acidă, formată din electrolit epuizat de la electroliza zincului, cu o aciditate liberă de 120—130 g/l H_2SO_4. Încercările semiindustriale au arătat că procesul poate fi efectuat cu succes în aparatura construită în acest scop, cantitatea de zinc reziduală, rămasă în materialul solid după leşiere, fiind de 1—1,5% Zn. Productivitatea aparatului este de 40—70 de ori mai mare faţă de cea a instalaţiilor clasice de leşiere acidă. Se dă schema de principiu a aparaturii şi se recomandă experimentarea industrială a procedeului.

Burovoi, I. A., Draceva, T. V. şi Ibraev, A. H., Ţvet. Metalli, **44**, nr. 10, oct. 1971, p. 16–19.

Comportarea ruteniului în timpul procesului de topire a materiilor prime sulfuroase de cupru şi nichel. S-a cercetat comportarea ruteniului în timpul procesului industrial de topire pentru mată şi zgură a aglomeratelor şi a concentratelor sulfuroase mixte de cupru-nichel. S-a constatat că repartiţia ruteniului între zgură şi mată este condiţionată în cea mai mare măsură de caracterul chimic al atmosferii de topire. Astfel, în atmosferă oxidantă, 42,14% din ruteniul prezent în materia primă trec în zgură, în timp ce în atmosferă neutră numai 7,66% Ru trec în zgură. În atmosferă reducătoare, volatilizarea ruteniului din masa topită este de circa trei ori mai mică decît în cazul atmosferii oxidante.

Nazirov, L. K., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Metalli, nr. 4, iul. Aug. 1971, p. 55–57.

SUBSTANŢE PURE. SEMICONDUCTOARE

Calculul programării variaţiei vitezei de creştere a monocristalelor aliate. Se propune o nouă metodă grafică de calcul pentru determinarea vitezei de creştere a monocristalelor semiconductoare, avînd o valoare constantă a concentraţiei impurităţii de aliere şi o valoare constantă a rezistivităţii. Metoda poate fi aplicată pentru impurităţile nevolatile, cu condiţia existenţei unor coeficienţi de repartiţie mici. În ecuaţia propusă pentru calculul vitezei de creştere a monocristalelor aliate este luată în consideraţie posibilitatea unei repartiţii neomogene a impurităţii în masa monocristalului.

Gnilov, S. V., Naselski, A. I. şi Volpian, A. E., Ţvet. Metalli, **44**, nr. 10, oct. 1971, p. 51–53.

Purificarea metalelor active de impurităţi gazoase prin topire zonară în vid. După cum s-a constatat din practică, topirea zonară nu este suficient de eficientă pentru îndepărtarea impurităţilor gazoase din metalele chimic active, cum sînt: elementele pămînturilor rare, titanul, zirconiul, hafniul ş.a. Pe baza unor cercetări experimentale au fost stabilite criteriile care permit determinarea gradului de rarefiere a atmosferii de zonare în timpul recristalizării metalelor active, necesar pentru ca procesul să devină eficient pentru îndepărtarea impurităţilor gazoase. A fost dedusă o ecuaţie care permite corelarea gradului dorit de puritate al metalelor active, în funcţie de vidul la care are loc zonarea. Se arată că pentru cazul zirconiului, pentru a se putea reduce conţinutul de oxigen şi azot din acesta pînă la 10^{-3}% greutate, este necesară realizarea unui vid de minimum 10^{-8} torr.

Riabcikov, L. N. şi Viugov, P. N., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R. Metalli, nr. 4, iul. – aug. 1971, p. 58–60.

Studiul repartiţiei impurităţilor în timpul recristalizării zonare a bismutului. În vederea obţinerii bismutului de înaltă puritate s-a cercetat purificarea zonară a bismutului, în prealabil purificat prin rafinare anodică şi retopit în vid, timp de 5 ore la temperatura de 700°C. Bismutul astfel preparat conţinea 1.10^{-2}—$4{,}5 \cdot 10^{-3}$% Pb, $1 \cdot 10^{-3}$—$3{,}5 \cdot 10^{-4}$% Ni, $1 \cdot 10^{-3}$—$1{,}5 \cdot 10^{-4}$% Cu şi $1 \cdot 10^{-3}$—$2 \cdot 10^{-4}$% Ag. Condiţiile optime de efectuare a procesului de zonare, stabilite experimental, au permis reducerea concentraţiilor tuturor impurităţilor arătate cu unul sau două ordine de mărime.

Savga, V. A., Selin A. A., Vigdorovici, V. N. şi Marîcev, V. V., Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Metalli, nr. 4, iul. – aug. 1971, p. 68–74.

INDUSTRIA ORGANICĂ

Lichefierea gazului natural. Sînt prezentate posibilităţile pentru lichefierea, depozitarea şi revaporizarea gazelor naturale. Pentru producerea temperaturii scăzute necesare lichefierii se recomandă un amestec de N_2-CH_4-C_2H_6-C_4H_{10}-C_5H_{12}; pentru inhibarea for-

mării de precipitate solide și pentru îndepărtarea de CO, se adaugă CH_3OH (care poate fi recuperat într-o instalație de regenerare). Deși procedeul prezentat este flexibil, se prevăd drept capacități pentru: instalația de lichefiere 3000—20 000 Nm^3/h, pentru depozitare 20 000—100 000 Nm^3, respectiv 12 000 000—60 000 000 Nm^3, iar pentru revaporizare 50 000—500 000 Nm^3/h.

Förg, W. și Etzbach, V., Chem. Ing. Tech., **43**, nr. 17, sept. 1971, p. 979—981.

Sulfonarea cu acid clorsulfuric a alfa- olefinelor. Produsul primar al reacției acidului clorsulfuric cu α-olefine, în prezență de dietileter, este un acid sulfonic clorurat care prin tratare cu NaOH la temperatura camerii, trece în alchensulfonat de sodiu.

Cercetările efectuate au arătat că acest alchensulfonat nu este un produs unitar cum s-a considerat, ci un amestec de doi izomeri: sărurile de sodiu ale acizilor 1— și 2—alchensulfonici ($R-CH=CH-SO_3Na$ și $R-CH=CH-CH_2SO_3Na$). Formarea acestor izomeri este cauzată probabil în cazul izomerului 1 de un mecanism E_2, iar în cazul izomerului 2, de participarea grupei vecine SO_3^-.

Alui, H. R., Ing. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. **10**, nr. 3, sept. 1971, p. 358—360.

Dinamica reacțiilor de diazotare a substanțelor colorante. Se prezintă rezultatele lucrărilor efectuate în vederea formulării unei descrieri matematice a dinamicii reacției industriale de diazotare, utilizate în tehnica coloranților. Pe baza ecuațiilor obținute, se propune un mod original de automatizare al tehnologiei studiate.

Se apreciază că metoda de calcul propusă, verificată la scară de laborator și de pilot, poate fi utilizată în proiectarea unităților industriale.

Cyprian, K., Technika Chemii — Praha, nr. 44, 1971, p. 17—21.

Componentele emulsiilor pentru fotografia în culori. Se prezintă condițiile pe care trebuie să le îndeplinească substanțele colorante care intră în compoziția emulsiilor utilizate în tehnica fotografică în culori. Se propune o clasificare a substanțelor colorante utilizate în fotografie, în funcție de coloratiile de bază pe care le conferă emulsiilor (componente galbene, roșii și albastru-verzui). Se dau formulele structurale ale coloranților utilizați pentru emulsiile fotografice.

Hyzewicz, K., Przem. Chem., **50**, nr. 9, sept. 1971, p. 566—570.

LACURI ȘI VOPSELE

Influența duratei de dispersare asupra proprietăților coloristice și proprietăților de soliditate ale pigmenților de roșu de molibdat. Pe bază de constatări experimentale (cercetări colorimetrice, cercetări cu microscopul electronic efectuate asupra straturilor de pigmenți, radiograme de difracție etc.), s-a dedus că în cazul pigmenților de roșu de molibdat, o dată cu mărirea duratei de dispersie se produce și o deplasare a intensității culorii spre nuanțe galbene, care este cu atît mai accentuată, cu cît pigmentul are granulația mai mare. Se interpretează că această deplasare de culoare ar fi cauzată de o schimbare de modificație și nu de o micșorare a dimensiunii cristalelor, anume că modificația roșie, termodinamică nestabilă, a roșului de molibdat se transformă parțial în modificația galbenă, stabilă termodinamic, în condiții normale.

S-a constatat, de asemenea, că rezistența la lumină și stabilitatea față de SO_2 a pigmenților de roșu de molibdat scad cu creșterea duratei de dispersie, ceea ce se interpretează parțial prin faptul că stratul oxidic de stabilizare este deteriorat de solicitarea mecanică la dispersare, precum și prin formarea unor suprafețe neprotejate în urma mărunțirii cristalelor, în special în cazul pigmenților cu granulație mare.

Schäfer, H., Farbe Lack ,77, nr. 11, noiemb. 1971, p. 1081—1090.

Cîteva aspecte ale teoriei umectării și aplicațiile ei la cercetarea și transformarea proprietăților superficiale ale polimerilor. Îmbunătățirea umectării unor suprafețe de polimeri prin diferite pretratamente tehnice se bazează de fapt pe mărirea energiei libere de suprafață. În lucrare s-a urmărit influența condițiilor de descărcare asupra „tensiunii superficiale critice" după Zisman și asupra proprietăților de adeziune ale polietilenei. Prin extinderea considerațiilor teoretice ale unor autori s-a ajuns la concluzia că valorile unghiului de contact pot fi utilizate la scindarea energiei superficiale într-un component polar și unul nepolar. La pretratarea suprafeței polimerului în prezență de apă sau oxigen se mărește componentul polar al energiei superficiale și scade componentul nepolar. Slăbirea, accelerată de creștere a temperaturii, a influenței pretratamentului la depozitarea polimerilor se explică prin micșorarea componentului polar al energiei superficiale.

Este discutat un mecanism de difuziune pentru interpretarea fenomenelor observate.

Rabel, W., Farbe Lack, 77, nr. 10, oct. 1971, p. 997.

ECONOMIE ȘI PLANIFICARE

Estimarea investițiilor de capital pentru instalații chimice. Există diferite metode pentru estimarea investițiilor de capital necesare pentru instalații de procese chimice. Aceste metode sînt foarte variate în ceea ce privește informațiile necesare pentru folosirea lor, timpul și efortul cerute pentru estimare și exactitatea estimării obținute. În lucrare se propune un model empiric pentru o estimare rapidă a investițiilor de capital necesare unor instalații chimice, care face posibilă compararea necesarului de capital fără o prealabilă stabilire a mărimii instalațiilor. Aceasta permite o selectare a acelor instalații care prezintă eficiență maximă. Sînt prezentați diferiți parametri care apar în model și discutate aspecte privind acuratețea, aplicabilitatea, validitatea etc. ale modelului.

Wilson, G. T., Brit. Chem. Eng. Proc. Tech., **16**, nr. 10, oct. 1971, p. 931—934.

DIVERSE

Valorile vitezei de propagare a flăcărilor și amestecurilor de gaze. Condițiile pentru propagarea flăcărilor în amestecuri gaz/aer și premisele pentru formarea unor fronturi de flăcări neperturbate nu sînt încă bine cunoscute. Ca o completare a valorilor stabilite de Lindow pe cîteva hidrocarburi și amestecuri de gaze tehnice, autorii au studiat dependența propagării flăcărilor de H_2, CO, C_5H_{12}, C_2H_4, C_3H_6, 1-C_4H_8 și C_2H_2 în diferite amestecuri cu aerul. De asemenea au cercetat sistemul $CO/H_2/CH_4$ în amestec cu aerul în raport stoichiometric în ceea ce privește viteza maximă de propagare a flăcării. Faptul că valorile obținute la măsurători sînt mai mari decît cele cunoscute din literatură este explicat prin influența stratului-limită și a presiunii de întoarcere a flăcărilor.

Günther, R. și Janisch, G., Chem. Ing. Tech., **43**, nr. 17, sept. 1971, p. 975—978.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice București din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: București Bd. N. Bălcescu nr. 16, sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamente pentru biblioteci, cabinetele tehnice individual se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu. nr. 16 cont 640—301—14, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamente individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar pe anul 1972 conform aprobării D.P.D.P. nr. 10/9416/1971.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică « Arta Grafică ». Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Index 4340

The Romanian chemical industry known for its ascendent dynamics and the quality of its products, represented by the specialized foreign trade firms:

- PETROM
- CHIMIMPORT
- AZOEXPORT
- I.M.E.C.O.
- COLOR
- DANUBIANA
- PLASTEX
- FIBREX
- PETROLEXPORT
- ROMCHIM

EXPECTS YOUR PARTICIPATION IN THE:

INTERNATIONAL EXHIBITION OF INDUSTRIAL EQUIPMENT

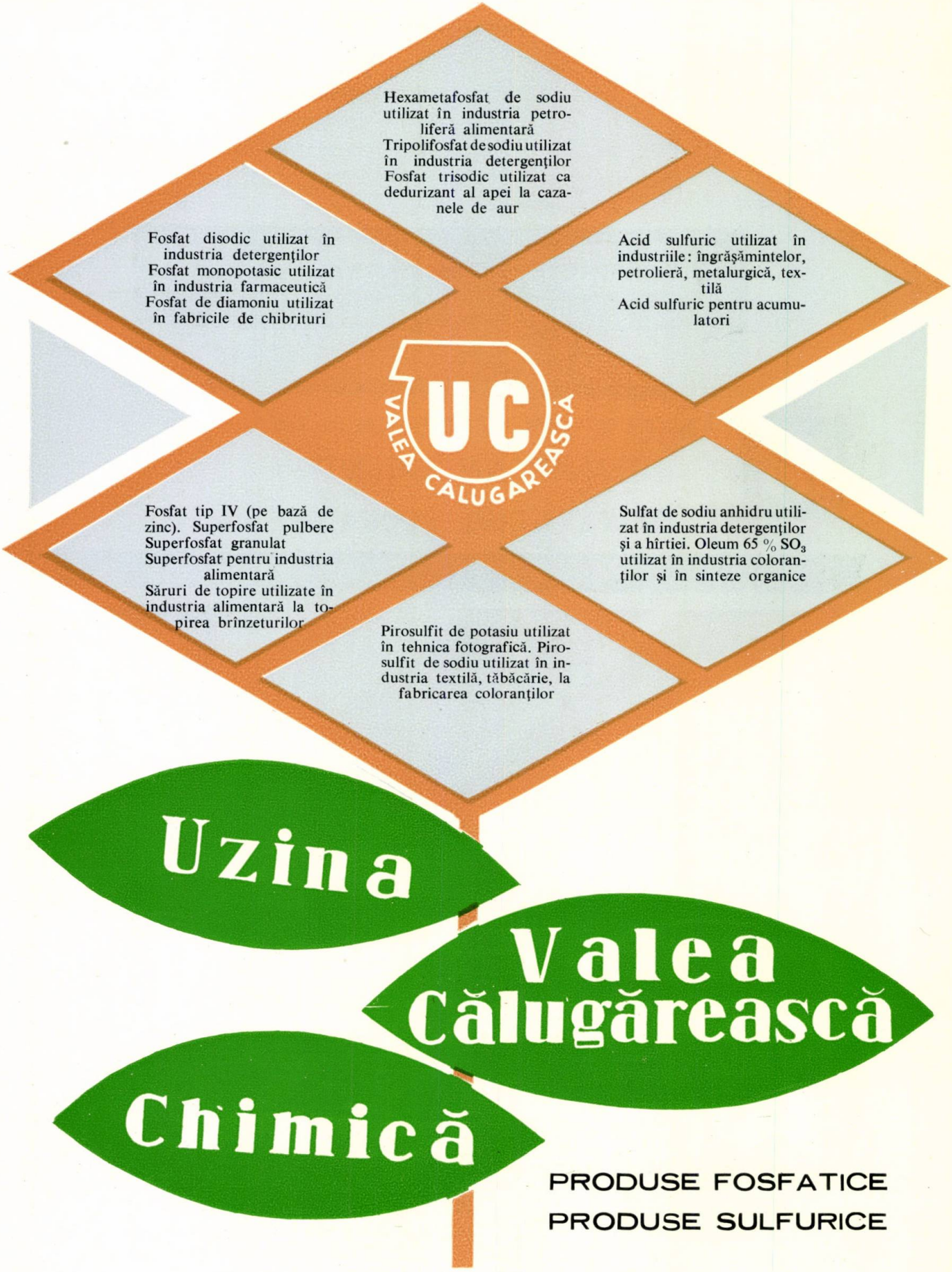
FOR OIL, CHEMISTRY, PLASTICS AND RUBBER

1972

That will take place In Bucharest between 3rd — 12th May 1972 the Romanian chemical Industry wants your cooperation

FOR ANY INFORMATION ON THE PROGRAMME REFER TO THE: BUCHAREST INTERNATIONAL FAIR DEPARTMENT

1, Piaţa Scînteii BUCHAREST — ROMANIA
Telex: INTERFAIR BUC. 108 Telephone: 183.183
Cable: TIB BUCHAREST



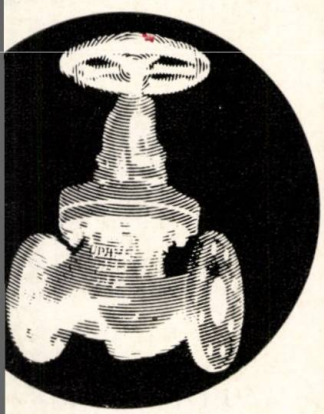
CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE BUCUREȘTI

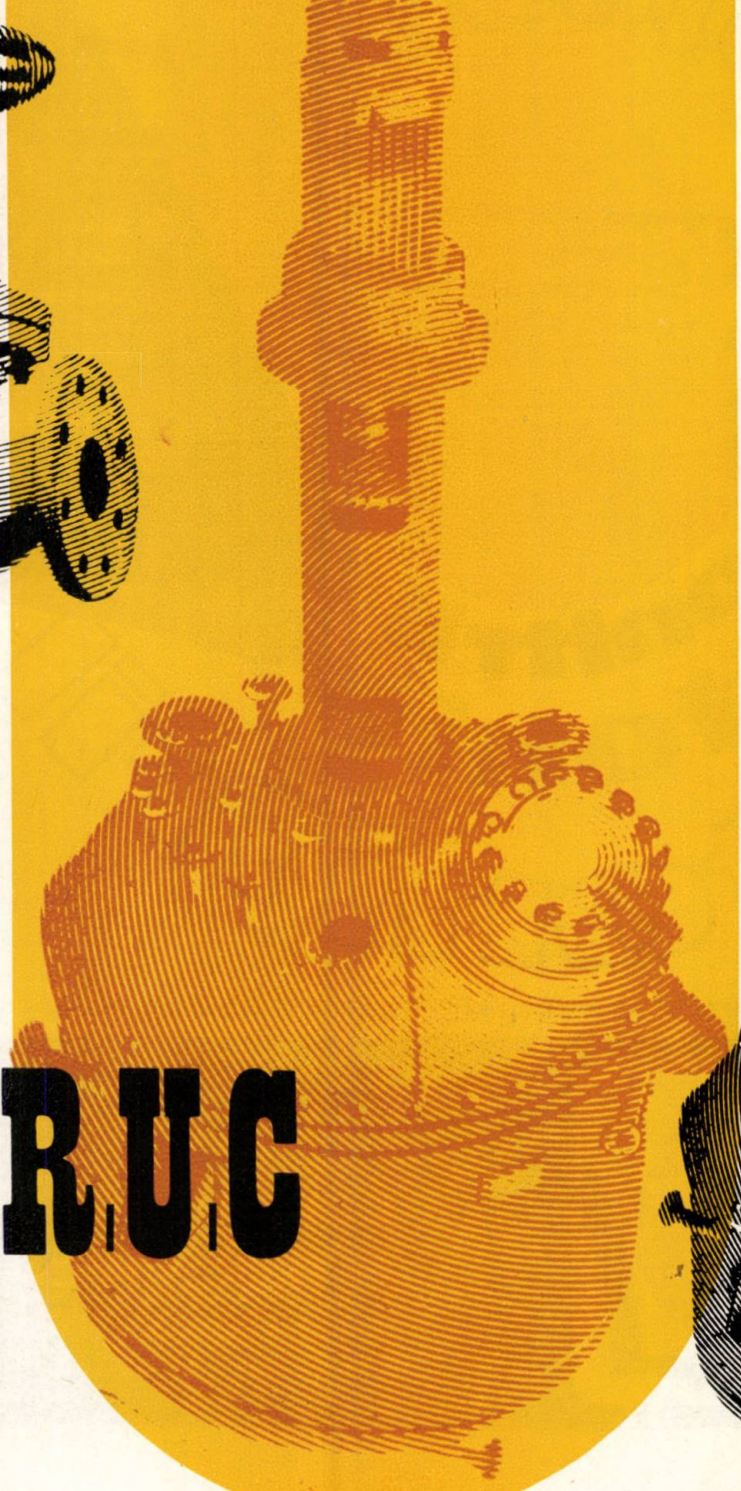
UZINA DE PROTOTIPURI ŞI REPARAŢII DE UTILAJ CHIMIC

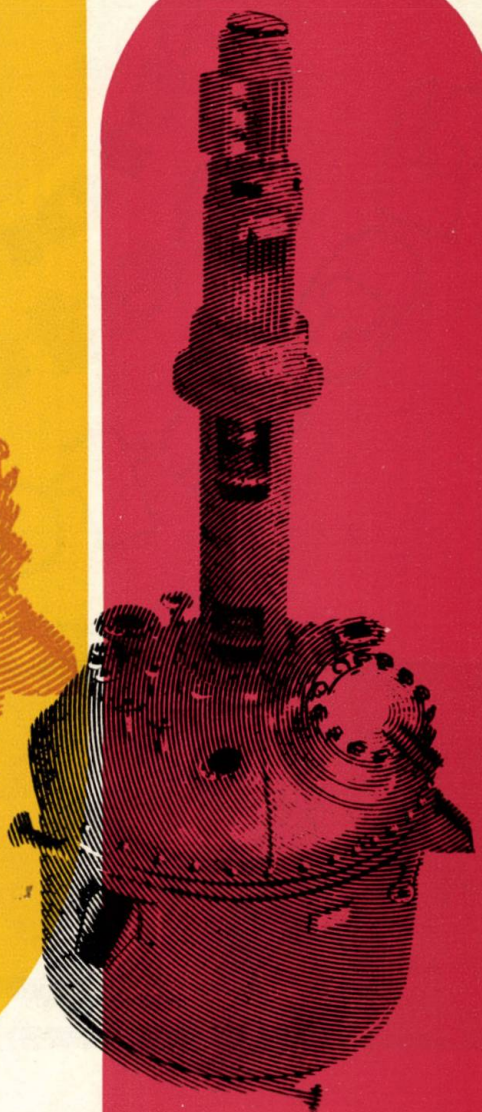
PRODUCE:

- Utilaje chimice — prototipuri, unicate şi piese de schimb pentru tot felul de recipiente cu şi fără presiune din oţel carbon, plumbuite omogen sau căptuşite cu tablă de plumb, cauciucate sau ebonitate sau cu protecţie anticorosivă din poliesteri armaţi cu fibră de sticlă, din oţel inoxidabil şi anticorosiv de tipul Cr.Ni 18/8 şi Cr.Ni.Mo 18/8/2, din oţel refractar sau din aluminiu şi aliajele sale.
- Armături industriale din oţel inoxidabil şi anticorosiv, robineţi din plumb şi oale de condens termodinamice.
- Utilaje chimice, recipiente, conducte şi armături emailate antiacid.
- Pompe centrifugale rezistente la acizi.
- Utilaje şi conducte cauciucate, valţuri şi calandri cauciucaţi, ebonitaţi, acoperiţi cu PVC, sau valţuri din poliesteri pentru industria celulozei şi hîrtiei.
- Utilaje şi conducte din poliesteri armaţi cu fibră de sticlă şi acoperiri de protecţie cu poliesteri.
- Capace presate din oţel carbon şi oţel inoxidabil.

Produsele se execută şi se livrează conform catalogului.







U.P.R.U.C

FĂGĂRAŞ
ROMÂNIA

ŞT. ILENI Nr. 1

CH_3-CN

acetonitril

acetonitril

acetonitril

acetonitril

Puritate,	% min.	99
Aciditate exprimată ca acid acetic,	% max.	0,005
Amoniac liber,	p.p.m. (greutate) max.	6
Apă,	p.p.m. (greutate) max.	500
Acrilonitril,	p.p.m. (greutate) max.	500

SE ÎNTREBUINȚEAZĂ CA:

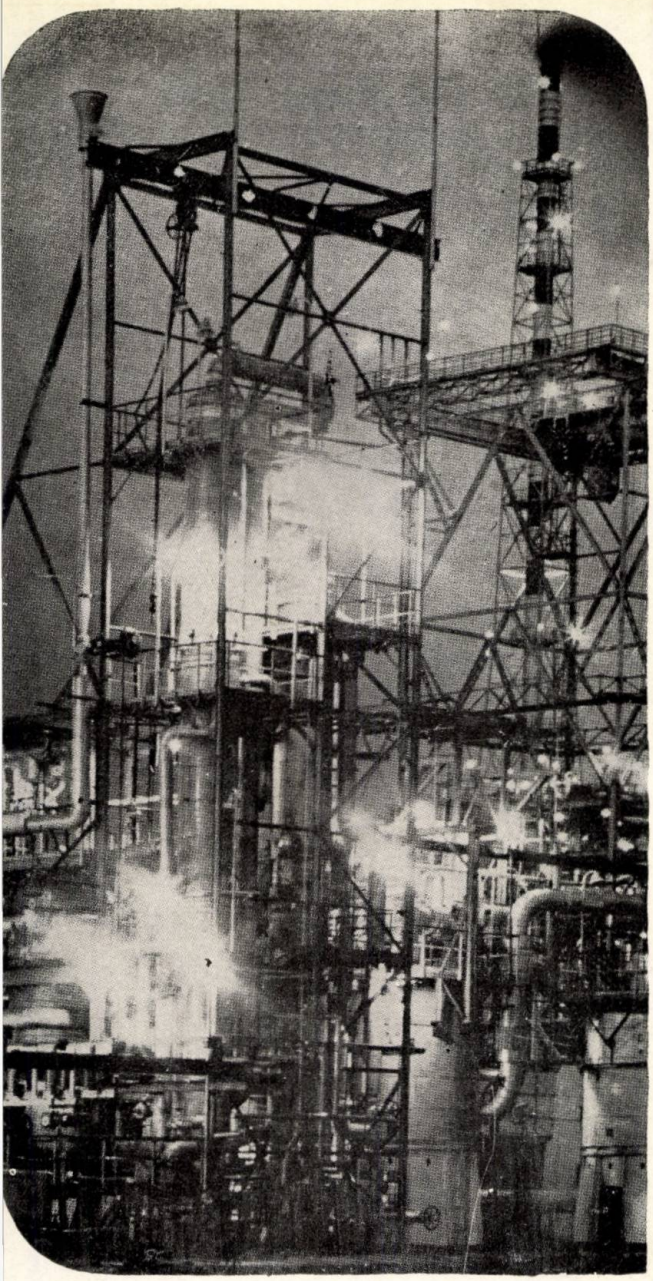
- Solvent în procesele de separare și extrac selectivă:
- la separarea hidrocarburilor olefinice de cele parafinice, a aromatelor de nearomate, a butadienei de butene;
- la extracția acizilor grași din uleiuri, a acizilor naftenici din fracțiuni petroliere.
- Stabilizator al cifrei octanice a benzinelor.
- Adaos pentru îmbunătățirea proprietăților u lurilor lubrifiante.
- Materie primă la obținerea tricloracetonitrilu a acetamidei.

PENTRU INFORMAȚII SUPLIMENTARE, SERVICIILE NOASTRE TEHNICE VĂ STAU LA DISPOZIȚIE.

COMBINATUL PETROCHIMIC—MUNICIPIUL PITEȘTI

Județul Argeș

Șoseaua Giurgiului nr. 127—Telefon 14150, Telex: 018236



COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CU AZOT

Str. Gh. Doja nr. 300. Telefon : 5614—5620
Adresa telegrafică: AZOMUREȘ Telex: 035—246

Produce și livrează :

Azotat de amoniu îngrășământ neaglomerabil cu un conținut de azot total min. 33,5%

AMONIAC TEHNIC
OXIGEN TEHNIC

T G. M U R E Ș

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE—BUCUREȘTI

Noi exportăm:

CHIMICALE ANORGANICE, ORGANICE ȘI PURE
ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE
FUNGICIDE ȘI INSECTICIDE
COLORANȚI DE ANILINĂ
MATERIALE PLASTICE ȘI ARTICOLE DIN MASE PLASTICE
PARDOSELI, PIELE ARTIFICIALĂ
ARTICOLE DIN CAUCIUC
HÎRTIE FOTOGRAFICĂ

CHIMIMPORT

Ștefan Karadja 2 • SOFIA—BULGARIA
Adresa telegrafică: CHIMIMPORT SOFIA
Telex: 22521, 22522

PUBLICOM

GRUPUL INDUSTRIAL DE SĂPUN ŞI DETERGENŢI

Şos. Colentina, nr. 54, sector 2 Bucureşti— Telef. 35.15.00

Stela

FABRICA DE SĂPUN "STELA" — Bucureşti, Şoseaua Colentina nr. 54

Apollo

FABRICA DE SĂPUN "APOLO" — Galaţi, Str. Ştiinţei nr. 58

Steaua

FABRICA DE SĂPUN "STEAUA" — Sibiu, str. Teilor, nr. 16

Timişoara

FABRICA DE DETERGENŢI "TIMIŞOARA" — Calea Buziaşului nr. 3—5

Nivea

FABRICA CHIMICĂ "NIVEA" — Braşov, Str. Karl Marx, nr. 42

Dero

FABRICA DE DETERGENŢI "DERO" — Ploieşti, Str. Republicii 291

Mărăşeşti

FABRICA CHIMICĂ "MĂRĂŞEŞTI" — Str. Naţională nr. 6

Sin

FABRICA CHIMICĂ "SIN" — Bucureşti, Splaiul Unirii nr. 170

OFERĂ PENTRU EXPORT URMĂTOARELE PRODUSE:

Săpunuri de toaletă, medicinale, cremă de ras şi paste de dinţi

Săpun de rufe

Detergenţi

Acizi naftenici distilaţi

Naftenaţi metalici

COMBINATUL CHIMIC CRAIOVA

produce:

OXIGEN TEHNIC:

tip 99 min. 99 % vol. oxigen
tip 98 min. 98 % vol. oxigen
tip 97 min. 97 % vol. oxigen

AZOT COMPRIMAT:

calitatea I — min. 99,8 % vol. azot
calitatea II — min. 97,5 % vol. azot

AZOTAT DE AMONIU:

îngrăşământ agricol granulat, conţinut
în azot: min. 34,5 %
umiditate max. 1 %

AMONIAC TEHNIC:

calitatea I — min. 99,8 % amoniac
calitatea II — min. 99,6 % amoniac

UREE GRANULATĂ ÎNGRĂŞĂMÎNT:

tip I — min. 46,2% azot

UREE FURAJERĂ:

tip II — min. 46 % azot

UREE TEHNICĂ:

tip III — min. 46,2 % azot

NITROCALCAR 28 % azot

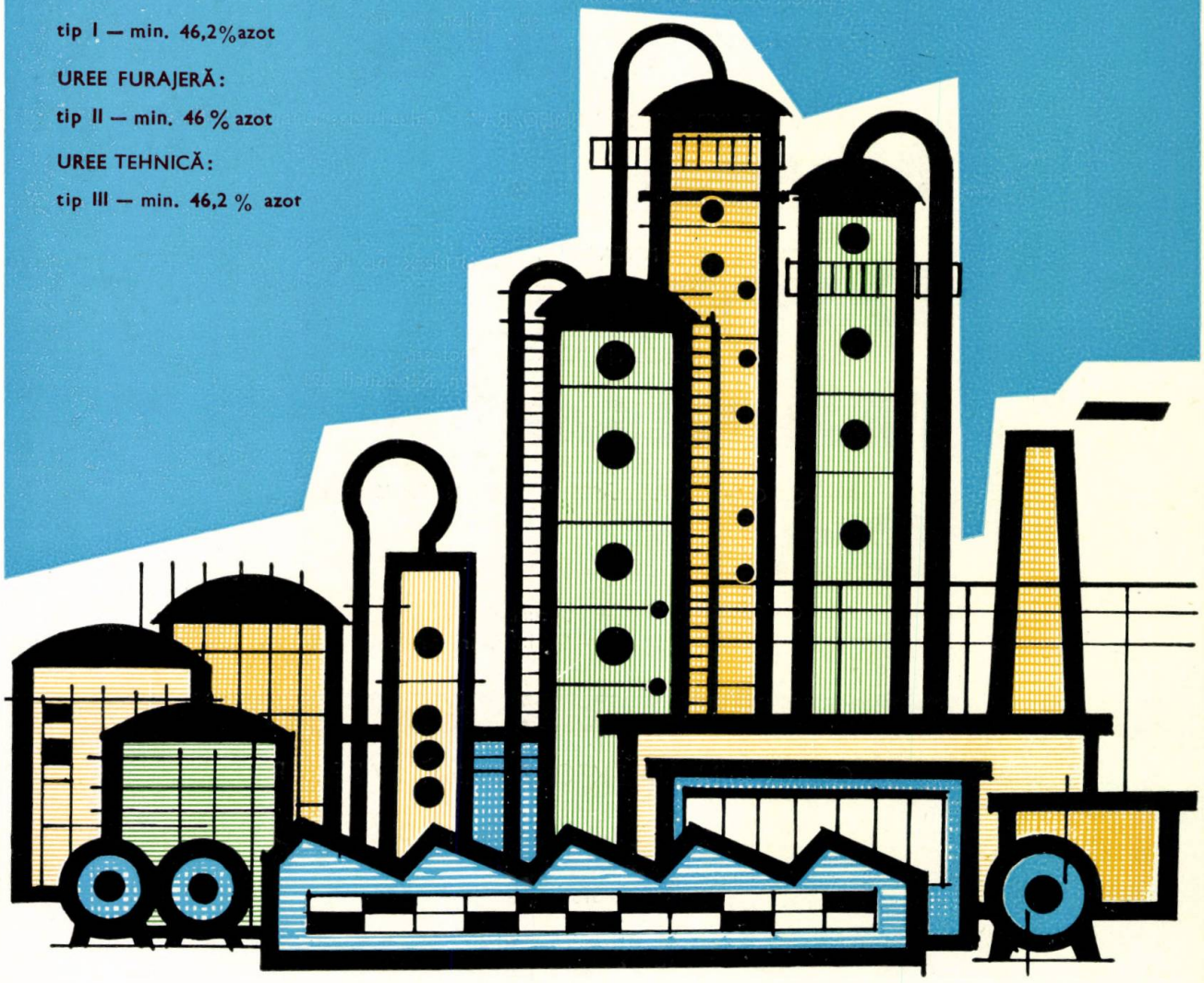
CATALIZOTOR pentru sinteza amoniacului pe bază de fier cu adaosuri de promotori: Al_2O_3, K_2O, CaO şi SiO_2

CATALIZATOR pentru conversia oxidului de carbon pe bază de fier promotat cu oxid de crom

CATALIZATOR pentru conversia metanului pe bază de nichel pe suport de alumină

CATALIZATOR DE ZINC pe cărbune activ pentru sinteza acetatului de vinil

BUTANOL min 95 %
ACID ACETIC 98,5 %
POLIACETAT DE VINIL
ACID NICOTINIC ZOOTEHNIC ŞI FARMACEUTIC



CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE — BUCUREŞTI

POLICOLOR

AZUR

GRUPUL INDUSTRIAL DE LACURI ŞI VOPSELE

SOLVENTUL

SIN-TEZA

Produce prin unităţile sale:

- UZINA POLICOLOR — Bucureşti, Bd. Ion Şulea nr. 309
- UZINA SINTEZA — Oradea, str. Chimiei nr. 3—7
- UZINA AZUR — Timişoara, str. Peneş, Curcanul nr. 5
- UZINA SOLVENTUL — Timişoara, Spl. N. Titulescu nr. 31

EMAILURI CU USCARE LA CUPTOR

Pentru acoperirea suprafeţelor metalice, autoturisme, electromotoare, aparate de uz casnic, autobuze, autocamioane etc.

EMAILURI CU USCARE LA AER

Pentru industria mobilei, industria constructoare de maşini: automobile, tractoare, utilaje electrocasnice etc.

VOPSELE PENTRU CONSTRUCŢII

Pentru finisarea construcţiilor de zidărie în interior şi exterior.

RĂŞINI POLIESTERICE NESATURATE

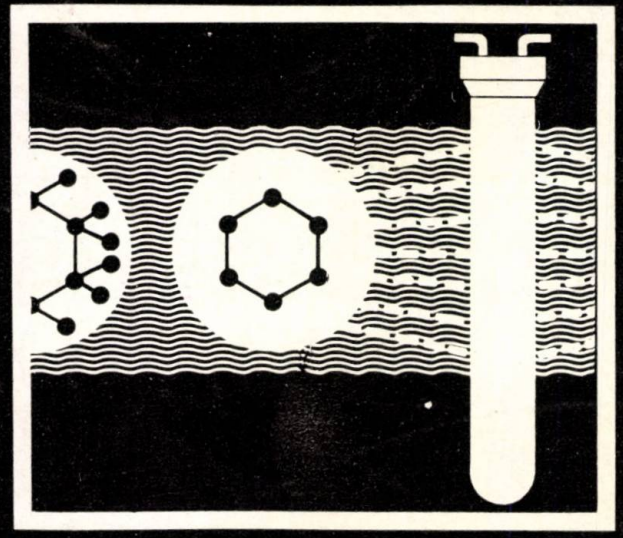
Pentru lacuri de mobilă şi pentru prelucrarea în industria maselor plastice.

GRUNDURI SOLUBILE ÎN APĂ

Aplicabile prin procedeul: imersie flow coating, stopire.

CERNELURI DE TIPAR
DETERGENŢI
PRODUŞI AUXILIARI PENTRU INDUSTRIA TEXTILĂ
PLASTIFIANŢI
SOLVENŢI

Tauchlampen



ORIGINAL - HANAU

Für Industrie und Labor

Lămpi de imersiune
ORIGINAL HANU

Pentru industrie şi laborator
Lămpi de imersiune pentru fotochimie
Presiune înaltă — col. Hg: 150 W pînă la 40 kW.
Presiune joasă — col. Hg: L5 W pînă la 150 W (Pentru presiune înaltă — col. Hg dotată cu metal-halogenid).
Program complet pentru întrebuinţări în laborator şi producţia industrială.
VĂ RUGĂM CEREŢI
PROSPECTELE NOASTRE DETALIATE
REPUBLICA FEDERALĂ A GERMANIEI
6450 HANAU

ORIGINAL HANAU
QUARZLAMPEN GMBH

ORIGINAL HANAU

Faites la publicité de vos produits dans la presse roumaine de spécialité

par

PUBLICOM

AGENCE ROUMAINE DE PUBLICITÉ

22, Bd. N. Bălcesco Bucarest—Roumanie
Téléphone : 15.24.29—15.12.99
Adr. télégr. : PUBLICOM. Bucarest

RÉCLAME

• *Moderne* • *Frappante* • *Efficiente*

adressée au marché roumain en pleine évolution

GRUPUL INDUSTRIAL DE CHIMIE RM. VÎLCEA

Produce:

PRODUSE CLOROSODICE

Sodă caustică solidă (procedeul caustificare) — conținut de hidroxid de sodiu — min 98%.
Sodă caustică (procedeul electrolitic) — conținut de hidroxid de sodiu min 98%
Sodă calcinată
Sodă caustică soluție 50% (produs electrolitic)
Sodă caustică soluție 45% (produsă prin procedeul amoniacal)
Silicat de sodiu soluție

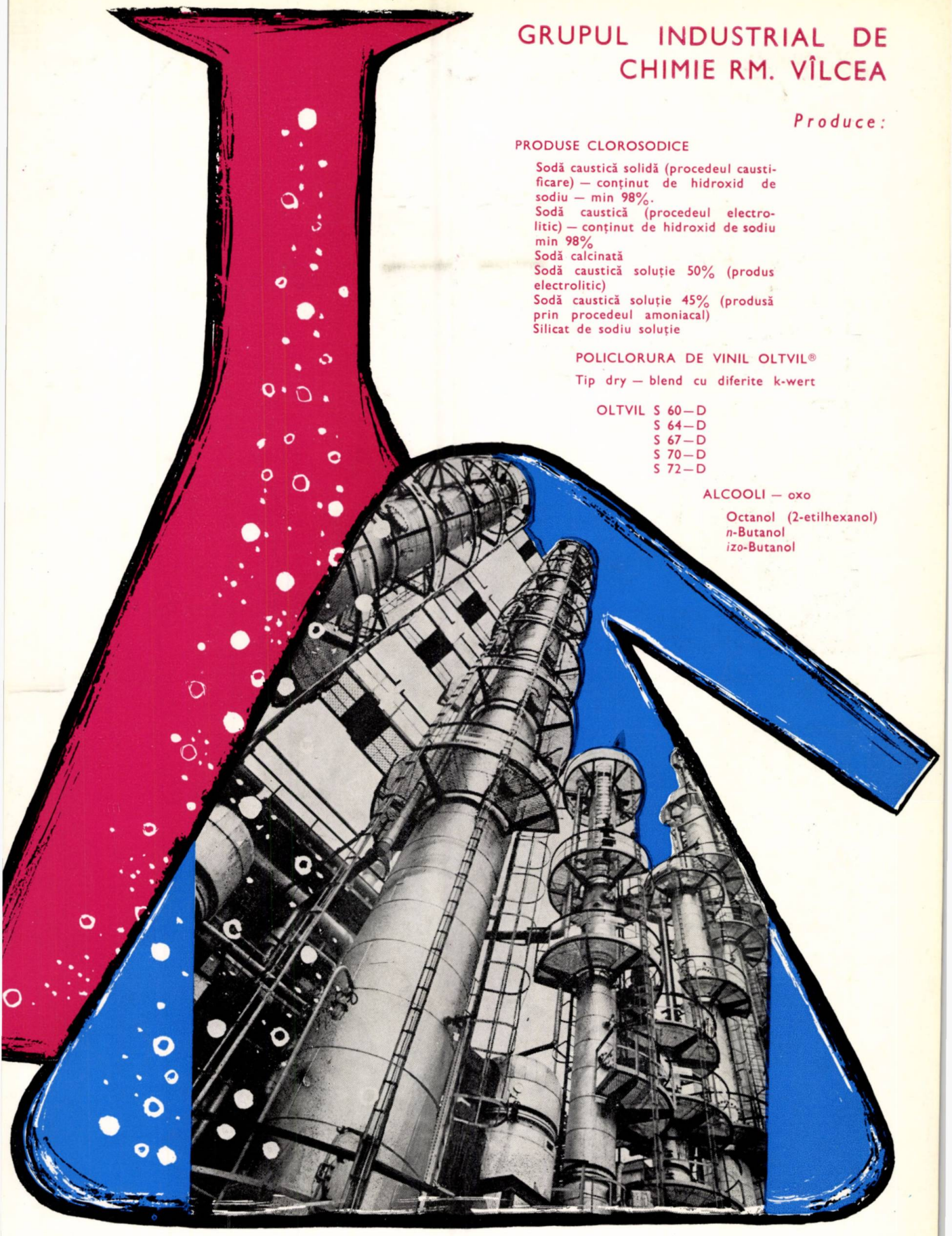
POLICLORURA DE VINIL OLTVIL®

Tip dry — blend cu diferite k-wert

OLTVIL S 60—D
S 64—D
S 67—D
S 70—D
S 72—D

ALCOOLI — oxo

Octanol (2-etilhexanol)
n-Butanol
izo-Butanol



PRODUCĂTOR :

Grupul Industrial de Chimie — Rm. Vîlcea
Rm. Vîlcea — Jud. Vîlcea
Tel.: 16 100 ◇ Telex: 018416

EXPORTATOR :

CHIMIMPORT—BUCUREȘTI
Bd. Republicii nr. 10
Telef. 16.06.36 ◇ Telex: 184—185

grupul industrial de petrochimie

Borzesti
Romania

oferă

o gamă

largă

de produse

chimice

Fenol

Alchilamine

- mono, di şi trimetilamine
- mono, di şi trietilamine
- izopropilamine

Solventi organici

- tricloretilenă
- clorură de mentil
- acetona

1972 MAI 1 BN

Produse clorosodice

- sodă caustică solidă
- clorură de calciu calcinată
- clorură de var
- clorură de aluminiu

Exportator: **Chimimport**

Bd. Republicii 10 ◇ Telefon: 16 06 36; ◇ Telex: 184, 185
Bucureşti — România

1446
04-001

3

MARTIE
1972
Vol. 23 p. 133—196
BUCUREȘTI
ROMÂNIA

REVISTA DE CHIMIE

The Romanian chemical industry known for its ascendent dynamics and the quality of its products, represented by the specialized foreign trade firms:

- PETROM
- CHIMIMPORT
- AZOEXPORT
- I.M.E.C.O.
- COLOR
- DANUBIANA
- PLASTEX
- FIBREX
- PETROLEXPORT
- ROMCHIM

EXPECTS YOUR PARTICIPATION IN THE:

INTERNATIONAL EXHIBITION OF INDUSTRIAL EQUIPMENT

FOR OIL, CHEMISTRY, PLASTICS AND RUBBER

1972

That will take place
In Bucharest between 3rd — 12th
May 1972 the Romanian chemical
Industry wants your cooperation

FOR ANY INFORMATION ON THE PROGRAMME REFER TO THE: BUCHAREST INTERNATIONAL FAIR DEPARTMENT

1, Piața Scînteii BUCHAREST — ROMANIA
Telex: INTERFAIR BUC. 108 Telephone: 183.183
Cable: TIB BUCHAREST

Nr. 3
MARTIE
VOL. 23
1972

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

MŰSZAKI KÖNYVTÁR
DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT
1883

Cuprins

EDITORIAL: 133—134 Învățăminte și ecouri ale conferinței pe țară a cadrelor din întreprinderi și centrale industriale și de construcții

N. BĂRBULESCU și R. LAZĂR: 135—136 Cicloadiții 1,3-dipolare. Cicloadiția 1,3-dipolară a unor nitriloxizi aromatici la sulfone nesaturate ciclice

A. DINESCU, I. STRUGARU, E. SĂVEANU și GR. TEODORESCU: 137—144 Studiul stabilității termice și al solubilității unor complecși metalpiridinici (I)

T. IONESCU și L. FILIPESCU: 145—149 Studiul echilibrului în sistemul cuaternar $2K^+ - 2(C_2H_5)_3NH^+ - SO_4^{2-} - 2Cl^- - H_2O$

I. A. ATANASIU și M. BĂLESCU NEAȚĂ: 151—153 Contribuții la oxidarea ionului feros pe anozi de grafit

C. GHIBU, C. MALANCA și C. PETRILĂ: 155—159 Sensibilitatea zonei de reacție a unui reactor de sinteză a amoniacului la modificarea compoziției gazului de sinteză

A. PAVEL, A. PRONOVICI și D. DAVID: 161—170 Probleme actuale privind alegerea și comportarea sub sarcină a oțelurilor refractare folosite în instalațiile de piroliză

E. TRATTNER: 171—174 Planul schemei tehnologice — instrument util în proiectarea organizării științifice a muncii

E. LUDOȘAN și C. POP: 175—177 Tuburi detectoare de oxid de carbon în atmosferă

V. GIURAN și E. KIMMEL 179—181 Principii privind utilizarea termoindicatorilor la studiul condițiilor de la locurile de muncă, pentru stabilirea zonată a gradului de încălzire a suprafețelor metalice și nemetalice din industria siderurgică, constructoare de mașini și chimică

CRONICĂ

150, 178

ȘTIRI DIN INTREPRINDERILE INDUSTRIEI CHIMICE

154

AM REȚINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ

182—189

DOCUMENTARE

190—195

RECENZII

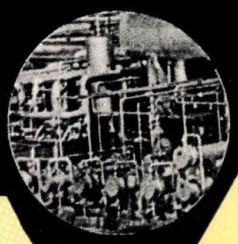
144, 160

COMITETUL DE REDACȚIE
AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. docent ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. A. Constantinescu, dr. ing. F. Cuiban, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, dr. ing. D. Goidea, ing. G. Manolescu, prof. dr. docent I. V. Nicolescu, ing. P Olteanu, ing. B. Roșca, prof. dr. docent ing. G. C. Suciu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. I. Velea, prof. dr. docent ing. M. Zapan

Redactor
ing. Nelia Mihăilă

chimimport



CHIMIMPORT
BUCAREST
ROUMANIE

exporte une gamme etendue de produits chimiques de base et intermediaires

CITONS EN PARTICULIER

SUBSTANCES INORGANIQUES

CARBURE DE CALCIUM
BICARBONATE DE SOUDE
CHLORURE DE CALCIUM
CHLORURE DE CHAUX
GEL DE SILICE
BICHROMATE DE SOUDE
CHLORURE D'ALUMINIUM ANHYDRE
SULFATE D'ALUMINIUM
OXYDE DE MAGNESIUM
CARBONATE DE MAGNESIUM
CHLORE LIQUÉFIÉ

SOLVANTS ET INTERMÉDIAIRES ORGANIQUES

ISOBUTANOL
OCTANOL (2-ETHYLE-HEXANOL)
ACETONE
PERCHLORÉTHYLÉNE
TÉTRACHLORURE DE CARBONE
TRICHLORETHYLÈNE
CHLORURE DE METHYLÈNE
PHÉNOL
ANHYDRIDE PHTALIQUE
ANHYDRIDE MALÉIQUE

CAOUTCHOUC SYNTHETIQUE

Caoutchouc Butadiène-Styrène
Types: 1500, 1502, 1712

MATIÈRES PLASTIQUES

CHLORURE DE POLYVINYLE
(Diverse types de suspension et d'émulsion)
POLYETHYLÈNE DE HAUTE PRESSION
POLYSTYRÈNE (types d'usage général et antichoc)

ACIDES ORGANIQUES

ACIDE FORMIQUES,
ACIDE OXALIQUE

ALKYLAMINES

MONOMÉTHYLAMINE
DIMÉTHYLAMINE
TRIMÉTHYLAMINE
MONOÉTHYLAMINE
DIÉTHYLAMINE
TRIÉTHYLAMINE
ISOPROPYLAMINE

NOIR DE CARBONE

Types:

CARBOMET S (MPC)
CARBODIS 50 (FEF)
FURNAL R 300 (SRF-1)
REBONEX-I (ISAF)
REBONEX-IH (ISAF-HS)
REBONEX-H (HAF)
REBONEX-HS (HAF-HS)

Nous vous prions de nous adresser des demandes aussi pour d'autres produits chimiques

CHIMIMPORT
BUCAREST ROUMANIE
10 Bd. Republicii, boîte postale 525
Téléphone: 16.06.36
Telex: 011—184 et 011—185
Télégrammes:
CHIMIMPORT BUCAREST

CONTENTS

Editorial **133**

N. BĂRBULESCU, R. LAZĂR

1,3-Dipolar Cycloadditions. The 1,3-Dipolar Cycloaddition of Some Aromatic Nitriloxides to Cyclical Unsaturated Sulphones **135**

A. DINESCU, I. STRUGARU, E. SĂVEANU, GR. TEODORESCU

A Study of the Thermic Stability and of the Solubility of Some Metal-Pyridinic Complexes (note I)..... **137**

T. IONESCU, L. FILIPESCU

The Equilibrium Study in the Quaternary System $2K^+ - 2(C_2H_5)_3NH^+ - SO_4^{2-} - 2Cl^- - H_2O$ **145**

I. A. ATANASIU, M. BĂLESCU NEAȚĂ

Contributions to the Oxidation of Ferrous Ion on Graphite Anodes **151**

C. GHIBU, C. MALANCA, C. PETRILĂ

The Sensitivity of the Reaction Zone of an Ammonia Synthesis Reactor to the Modification of the Composition of Synthesis Gas **155**

A. PAVEL, A. PRONOVICI, D. DAVID

Some Present Problems Concerning the Choice and Behaviour Under Load of Heat-Resisting Steels Used in the Pyrolisis Installations **161**

E. TRATTNER

The Technological Flow Draft — a Useful Instrument in Designing Scientific Labour Organization **171**

E. LUDOȘAN, C. POP

Tubes Detecting Carbon Oxide in the Atmosphere **175**

V. GIURAN, E. KIMMEL

Principles Concerning the Utilization of Thermoindicators in Studying the Conditions in the Working Places for a Zoned Establishment of the Heating Degree of Metallic and Non-Metallic Surfaces in the Siderurgical, Machine-Building and Chemical Industries **179**

N. Bărbulescu, R. Lazăr: **1,3-Dipolar Cycloadditions. The 1,3-Dipolar Cycloaddition of Some Aromatic Nitriloxides to Cyclical Unsaturated Sulphones**

The 1,3- dipolar cycloadditions of benzo-, (para)-chlorobenzo — and (para) — nitrobenzonitriloxide to butadienesulphone have been carried out and the corresponding oxazasulphobicyclico — [3, 3, 0] — octenic compounds whose structure has been confirmed by I.R. data have been obtained. It has been found that in the same conditions, the isoprene — sulphone does not react with the mentioned nitriloxides.

Rev. Chim. **23**, 1972, Nr. 3, p. 135
D.C. 547.544

A. Dinescu, I. Strugaru, E. Săveanu, Gr. Teodorescu: **A Study of the Thermic Stability and of the Solubility of Some Metal-Pyridinic Complexes (note I)**

The thermogravimetric complexes of the type $[Me^{II} Py_3] (SCN)_2$, where Me^{II} = Mn, Co, Ni or Cd are thermogravimetrically studied. The solubility was followed in: water; water and ammonium thiocyanate, water and pyridine; water, ammonium thiocyanate and pyridine, in the concentrations pointed out in the synthesizing methods of these complexes, for the temperature interval from 4 to 60°C and a period of 34 hours.

Rev. Chim. 23, 1972, nr. 3, p. 137
D.C. 541.8:547. 821

T. Ionescu, L. Filipescu: **The Equilibrium Study in the Quaternary System $2K^+ - 2(C_2H_5)_3NH^+ - SO_4^{2-} - 2Cl^- - H_2O$**

The equilibrium in the quaternary system $2K^+ - 2(C_2H_5)_3NH^+ - SO_4^{2-} - 2Cl^- - H_2O$ has been studied at a temperature of 25 and 80°C. For tracing the isotherms and the isohydres of the system, the following ternary sytems have been aditionally studied: $K_2SO_4 - 2KCl - H_2O$; $2KCl - 2(C_2H_5)_3NH \cdot Cl - H_2O$; $2(C_2H_5)_3NH \cdot Cl - [(C_2H_5)_3NH]_2SO_4 - H_2O$; $[(C_2H_5)_3NH]_2SO_4 - K_2SO_4 - H_2O$ and $K_2SO_4 - 2(C_2H_5)_3NH \cdot Cl - H_2O$. In the temperature interval of 25—80°C, K_2SO_4 and $(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$ form the „stable pair" of salts of the reciprocal system.

Rev. Chim. **23**, 1972, Nr. 3, p. 145
D.C. 541.123.4

I. A. Atanasiu, M. Bălescu Neaţă: **Contributions to the Oxidation of Ferrous Ion on Graphite Anodes**

The oxidation process of ferrous to ferric ion, in sulphuric acid medium is studied.
The influence was followed of some working parameters (Fe^3 concentration, H_2SO_4 concentration, potential variation regime in time) on the oxidation process.
The recording of polarization curves has been achieved in potentiostatic regime by using the gradient variation regime of the potential.

Rev. Chim. **23**, 1972, Nr. 3, p. 151
D.C. 542.943:546.722

C. Ghibu, C. Malanca, C. Petrilă: **The Sensitivity of the Reaction Zone of an Ammonia Synthesis Reactor to the Modiflcation of the Composition of Synthesis Gas**

The results are given of a study on the sensitivity of the composition of synthesis gas, on leaving the reactor, to disturbances in whatever point of the reaction zone.
For the reaction zone, a unidimensional mathematical model has been used, whereas the adjoining system method has been used to study the sensitivity. The mathematical model of the reaction zone in stationary regime, the form of the functions in this model and of the sensitivity functions are given.

Rev. Chim. **23**, 1972, Nr. 3, p. 155
D.C. 661.53

A. Pavel, A. Pronovici, D. David: **Some Present Problems Concerning the Choice and Behaviour Under Load of Heat-Resisting Steels Used in the Pyrolisis Installations**

The paper presents some present problems concerning the rational choice of the heat-resisting steels used in the construction of tubular elements for cracking furnaces from the pyrolisis installations, and their behaviour under load in exploitation conditions. The main breakdown sources, the causes of some faults and some of the principal measures which have been suggested and applied in industrial conditions in order to avoid the breakdown sources and favourably solve the exploitation problems of cracking furnaces from pyrolisis installations are discussed.

Rev.Chim. **23**, 1972, Nr. 3, p. 161
D.C. 669.14.018.8:66.092

E. Trattner: **The Technological Flow Draft — a Useful Instrument in Designing Scientific Labour Organization**

Subsequent to some theoretical considerations on modelling, the author suggests that technological flow draft should also mark manpower with its areas of action, integrated in the ensemble of means and objects of work.
To this end a system of symbols is proposed (see the illustrative draught), which makes it possible to determine (according to the working regime adopted) the numbers of staff required for the management, control, servicing, maintenance and administration of production per speciality, studies, sex and function.

Rev. Chim. **23**, 1972, Nr. 3. p. 171
D.C. 65.012.4

E. Ludoşan, C. Pop: **Tubes Detecting Carbon Oxide in the Atmosphere**

The authors present the works carried out in order to obtain some tubes for detecting the carbon oxide in the atmosphere of working places.
Laboratory tests and site experiments demonstrated the high sensitivity of the tubes obtained which allow to signal the carbon oxide in the air starting with the maximum admissible concentration.

Rev. Chim. **23**, 1972, Nr. 3, p. 175
D.C. 628.521

СОДЕРЖАНИЕ

Передовая статья 133

Н. БЕРБУЛЕСКУ, Р. ЛАЗЭР

1, 3- Диполярные циклические соединения. 1. 1,3-Диполярные циклические соединения ряда ароматических нитрилокисей с циклическими ненасыщенными сульфонами 135

А. ДИНЕСКУ, И. СТРУГАРУ, Е. СЭВЯНУ ГР. ТЕОДОРЕСКУ

Изучение термической стабильности и растворимости ряда Металлпиридиновых комплексов (заметка I) 137

Т. ИОНЕСКУ, Л. ФИЛИПЕСКУ

Изучение равновесия в четвертичной системе $2K^+ - 2(C_2H_5)_3NH^+ - SO_4^{2-} - 2Cl^- - H_2O$ 145

И. А. АТАНАСИУ, М. БЭЛЕСКУ — НЯЦЭ

К вопросу окисления железистого иона на графитовых анодах 151

К. ГИБУ, К. МАЛАНКА, К. ПЕТРИЛЭ

Чувствительность реакционной зоны реактора для синтеза аммиака при изменении состава синтез-газа 155

А. ПАВЕЛ, А. ПРОНОВИЧ, Д. ДАВИД

Актуальные вопросы по выбору и поведению под нагрузкой огнестойкой стали применяемой в пиролизных установках 161

Е. ТРАТТНЕР

План технологической схемы-полезное средство при проектировании научной организации труда 171

Е. ЛУДОШАН, К. ПОП

Детекторные трубы для углекислого газа из атмосферы 175

В. ДЖУРАН, Е. КИММЕЛ

Прииципы по применению термоиндикаторов при изучении условий в местах работы, для зонального установления степени подогрева металлических и неметаллических поверхностей в черной металлургии, в машиностроении и в химической промышленности. 179

Н. Бэрбулеску, Р. Лазэр: **1,3-Диполярные циклические соединения. 1,3-диполярные циклические соединения ряда ароматических нитрилокисей с циклическими ненасыщенным сульфонам.**

Провели 1,3-диполярные циклические соединения бензо-(пара) хлорбензо и(пара) — нитробензонитрил-окиси к бутадиенсульфону получив соответствующие оксазасульфобицикло — (3,3,0) — остеневые соединения, структура которых подтвердили И. К. данные. Констатировали что в таких же условиях изопренсульфон не реакционирует с вышекуазанными нитрил-окисями.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 3, p. 135

Д. К. 547.544

А. Динеску, И. Стругару, Е. Сэвяну, Гр. Тедореску: **Изучение термической стабильности и растворимости ряда маталл-пиридиновых комплексов (заметка I)**

Изучали термогравиметрически комплексы типа:

$$[Me^{II}Py_4](SCN)_2 \text{ где } Me^{II} Mn,\ Co,\ Ni \text{ или } Cd$$

Наблюдали растворимость в воеде, и тиоцианате аммония, в воде и в пиридине, в воде, тиоцианате аммония и пиридине, в концентрациях указанных в методах по синтезу этих комплексов в интервалах температур от 4 до 60°C для перирда в 34 часа.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 3, p. 137

Д. К. 541.8:574.821

Т. Ионеску, Л. Филипеску: **Изучение равновесия в четверичной системе $2K^+ - 2(C_2H_5)_3NH^+ - SO_4^{2-} - 2Cl^- - H_2O$**

Изучали равновесие в четверичной системе $2K - 2(C_2H_5)_3NH + - SO_4^{2-} - 2Cl^- - H_2O$ при температуре в 25 и 80°C. Для обозначения изотерм и изогидр системы изучили дополнительно третичные системы: $K_2SO_4 - 2KCl - H_2O$; $2KCl - 2(C_2H_5)_3NH \cdot Cl - H_2O$; $2(C_2H_5)_3NH \cdot Cl — [(C_2H_5)_3NH]_2SO_4 - H_2O$; $[(C_2H_5)_3NH]_2SO_4 - K_2SO_4 - H_2O$ и $K_2SO_4 - 2(C_2H_5)_3NH \cdot Cl - H_2O$.
В интервале температуры 25—80°C K_2SO_4 и $(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$ образует «устойчивую пару» солей взаимной системы.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 3, p. 145

Д. К. 541.123.4

И. А. Атанасиу, М. Балеску—Няцэ: **К вопросу окисления железистого иона на графитовых анодах.**

В работе изучается способ окисления железистого иона в железный ион в среде серной кислоты. Наблюдали влияние ряда рабочих параметров (концентрации Fe^{2+} концентации H_2SO_4 и режим изменения потенциала во времени) на окислительный процесс. Обозначение поляризационных кривых произвели в потенциостатическом режиме, применяя режим ступенчатого изменения потенциала.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 3, p. 151

Д. К. 542.943:546.722

К. Гибу, К. Маланка, К. Петрилэ: **Чувствительность реакционной зоны реактора для синтеза аммиака при изменении состава синтез-газа.**

Приводятся результаты изучения чувствительности состава синтез-газа, при выходе из реактора по отношению к пертурбациям в какой либо точке реакционной зоны. Для реакционной зоны применяли одноразмерную математическую модель, а для изучения чуствительности метод вспомогательной системы. Дается математическая модель реакционной зоны в стационарном режиме, форма функций этой модели и форма фукций чувствительности.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 3, p. 155

Д. К. 661.53

А. Павел, А. Пронович, Д. Давид: **Актуальные вопросы по выбору и поведению под нагрузкой огнестойкой стали применяемой в пиролизных установках.**

Приводятся ряд актуальных вопросов по рациональному выбору огнестойкой стали применяемой при конструкции трубочных элементов для крекинговых печей в пиролизных установках и их поведение под нагрузкой в эксплуатационных условиях. Приводятся также главные источники аварий, причины ряда неисправностей и некоторые из основных мероприятий, которые были предусмотрены и применены в промышленных условиях во избежание источников аварий и положительного решения вопросов для дальнейшей эксплуатации крекинговых печей в пиролизных установках.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 3, p. 161

Д. Е. 669.14.018.8:66.092

Е. Траттнер: **План технологической схемы-полезное средство при проектировании научной организации труда.**

В этой статье, после изложения ряда теоретических соображений относительно моделирования, автор предлагает что бы на планах технологических схем проектов значилось-интегрированной в ансамбль трудовых средств и объектов труда и сила труда с зоной ее действия. С этой целью предлагается обозначение (смотри показательный план который дает возможность определить необходимое число персонала в зависимости от принятого рабочего режима) для руководства, контроля, осблуживания, ухода и управления производством согласно профилю, изучению, рода и функции.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 3, p. 171

Д. К. 65.012.4

Е. Лудошан, К. Поп: **Дедекторные трубы для углекислого газа из атмосферы.**

В настоящей статье приводятся работы проведенные с целью получения труб для распознавания углекислого газа в атмосфере рабочих мест. Лабораторные испытания и опыты на стройках показали повышенную чувствительность полученных труб, которые могут сигнализировать углекислый газ в воздухе начиная с максимально допустимой концентрации.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 3, p. 175

Д.К. 628.521

INHALT

Leitartikel **133**

N. BĂRBULESCU, R. LAZĂR

1,3-Bipolarzykloadditionen. Bipolare 1,3-Zykloaddition einiger aromatischen Nitriloxyde zu zyklischen ungesättigten Sulfonen **135**

A. DINESCU, I. STRUGARU, E. SĂVEANU, G. TEODORESCU

Untersuchung der Wärmestabilität und Löslichkeit einiger Metallpyridin-Komplexe (I) **137**

T. IONESCU, L. FILIPESCU

Untersuchung des Gleichgewichts im quaternären System $2K^+ - 2(C_2H_5)_3NH^+ - SO_4^{2-} - 2Cl^- - H_2O$ **145**

I. A. ATANASIU, M. BĂLESCU — NEAȚĂ

Beiträge zur Oxydation des Ferro-Ions auf Graphitanoden **151**

C. GHIBU, C. MALANCA, C. PETRILĂ

Empfindlichkeit der Reaktionszone eines Reaktors für Ammoniaksynthese bei Veränderung der Zusammensetzung des Synthesegases **155**

A. PAVEL, A. PRONOVICI, D. DAVID

Gegenwartsprobleme in bezug auf die Auswahl und das Verhalten hitzebeständiger Stähle unter Belastung in Pyrolyseanlagen **161**

E. TRATTNER

Der Plan der technologischen Fertigungsstrasse — ein wirksames Hilfsmittel für den Entwurf der wissenschaftlichen Arbeitsorganisation **171**

E. LUDOȘAN, C. POP

Röhren zum Nachweis des Kohlendioxyds in der Atmosphäre **175**

V. GIURAN, E. KIMMEL:

Prinzipien in bezug auf die Anwendung der Wärmekennziffern beim Studium der Bedingungen an den Arbeitsplätzen zur zonenmässigen Bestimmung des Erwärmungsgrades metallischer und nichtmetallischer Flächen in der Hüttenindustrie, dem Maschinenbau und der chemischen Industrie **179**

N. Bărbulescu, R. Lazăr: **1,3-Bipolare-Zykloadditionen. Bipolare 1,3-Zykloaddition einiger aromatischen Nitriloxyde zu zyklischen ungesättigten Sulfonen**

Es wurden die bipolaren 1,3-Zykloadditionen des Benzo-, (Para)-Chlorobenzo- und (Para)-Nitrobenzonitriloxyds zu Butadiensulfon vorgenommen und entsprechende oktanische [3, 3, 0]-Oxasulfobizyklo-Verbindungen erzielt, deren Struktur im Infrarotverfahren nachgewiesen wurde. Es wurde festgestellt, dass unter gleichen Bedingungen das Isoprensulfon nicht mit den erwähnten Nitriloxyden reaktioniert.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 3, p. 135
D.K. 547.544.

A. Dinescu, I. Strugaru, E. Săveanu, Gr. Teodorescu: **Untersuchung der Wärmestabilität und Löslichkeit einiger Metallpyridin-Komplexe (I.)**

Die Komplexe $[Me^{II}\ Py_4]\ (SCN)_2$, bei denen Me^{II} = Mn, Co, Ni oder Cd ist, werden thermogravimetrisch untersucht. Verfolgt wird dabei die Löslichkeit in: Wasser, Wasser und Ammoniumthiozyanat, Wasser und Pyridin, Wasser, Ammoniumthiozyanat und Pyridin, in den für die Synthetisiermethode dieser Komplexe festgelegten Konzentration, für den Temperaturbereich von 4 bis 60°C und einer Dauer von 34 Stunden.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 3, p. 137
D.K. 541.8:547.821

T. Ionescu, L. Filipescu: **Untersuchung des Gleichgewichts im quaternären System $2K^+ - 2(C_2H_5)_3NH^+ - SO_4^{2-} - 2Cl^- - H_2O$**

Das Gleichgewicht im quaternären System $2K^+ - 2(C_2H_5)_4\ NH^+ - SO_4^{2-} - 2Cl^- - H_2O$ wurde im Temperaturbereich von 25 bis 80° untersucht. Zwecks Aufzeichnung der Isothermen und Isohydriden des Systems wurden zusätzlich folgende ternäre Systeme untersucht: $K_2SO_4 - 2KCl - H_2O$; $2KCl - 2(C_2H_5)_3NH \cdot Cl - H_2O$; $2(C_2H_5)_3NH \cdot Cl - [(C_2H_5)_3NH]_2SO_4 - H_2O$; $[(C_2H_5)_3NH]_2SO - K_2SO_4 - H_2O$und $K_2SO_4 - 2(C_2H_5)_3NH \cdot Cl - H_2O$· Im Temperaturbereich 25 – 80°C bilden K_2SO_4 und $(C_2H_5)_3\ NH \cdot Cl$ das stabile Paar von Salzen des wechselseitigen Systems.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 3, p. 145
D.K. 541.123.4

I. A. Atanasiu, M. Balescu — Neaţă: **Beiträge zur Oxydation des Ferro-Ions auf Graphitanoden**

Die Verfasser untersuchen den Oxydationsprozess des Ferro-Ions zum Ferri-Ion in schwefelsaurem Medium.

Es wurde der Einfluss einiger Arbeitsparameter (Konzentration des Fe^{2+} Konzentration des N_2SO_4 und zeitliche Veränderungsbedingungen des Potentials) auf den Oxydationsprozess verfolgt.
Die Aufzeichnung der Polarisationskurven erfolgte unter potentiostatischen Bedingungen und Verwendung der stufenweisen Veränderung des Potentials.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 3, p. 151
D.K. 542.943:546.722

C. Ghibu, C. Malanca, C. Petrilă: **Empfindlichkeit der Reaktionszone eines Reaktor für Ammoniaksynthese bei Veränderung der Zusammensetzung des Synthesegases**

Der Artikel enthält die Ergebnisse einer Untersuchung der Empfindlichkeit der Zusammensetzung des Synthesegases am Ausgang des Reaktors gegenüber Störungen an jedwelchem Punkt der Reaktionszone. Für die Reaktionszone wurde ein unidimensionales mathematisches Modell und für das Studium der Empfindlichkeit die Methode des beigeordneten Systems angewandt. Es werden das mathematische Modell der Reaktionszone unter stationären Bedingungen, die Form der Funktionen in diesem Modell und die Form der Sensibilitätsfunktionen gegeben.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 3, p. 155
D.K. 661.53

A. Pavel, A. Pronovici, D. David: **Gegenwartsprobleme in bezug auf die Auswahl und das Verhalten hitzebeständiger Stähle unter Belastung in Pyrolyseanlagen**

Es werden einige Gegenwartsprobleme in bezug auf die rationelle Auswahl hitzebeständiger Stähle für den Bau der Röhrenelemente an Kracköfen in Pyrolyseanlagen und deren Verhalten bei Belastung unter Betriebsbedingungen dargelegt. Die Verfasser erwähnen desgleichen einige der wichtigsten Ursachen von Betriebsstörungen und Defekten sowie einige der hauptsächlichen Massnahmen, die unter Industriebedingungen zwecks Ausschaltung dieser Mängel, im Hinblick auf die entsprechende Lösung der Betriebsprobleme bei Kracköfen in den Pyrolyseanlagen empfohlen und angewandt werden.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 3, p. 161
D.K. 669.14.018.8:66.092

E. Trattner: **Der Plan der technologischen Fertigungsstrasse — ein wirksames Hilfsmittel für den Entwurf der wissenschaftlichen Arbeitsorganisation**

In diesem Aufsatz – nachdem einige theoretische Betrachtungen über Modellierung erörtert werden – schlägt der Autor vor dass in den Plänen der technologischen Fertigungsstrassen, nebst den Arbeitsmitteln und Arbeitsgegenständen, auch die Arbeitskraft mit ihrer Wirkungszonen, gekennzeichnet werde. Zu diesem Zwecke wird ein Symbolisierungs-System vorgeschlagen (siehe den als Beispiel beigelegten Plan) welches die Bestimmung der Anzahl der erforderten Belegschaft (im Einklang mit der Arbeitsdauer) nach Ausbildung, Studien, Geschlecht und Stellung für die Leitung, Überwachung, Bedienung, Instandhaltung und Verwaltung des Produktions-Prozesses ermöglicht.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 3, p. 171
D.K. 65.012.4

E. Ludoşan, C. Pop: **Röhren zum Nachweis des Kohlendioxyds in der Atmosphäre**

Es werden die Arbeiten zur Entwicklung von Röhren für den Naehweis des Kohlendioxyds in der Atmosphäre am Arbeitsplatz dargelegt.
Die Laborversuche wie auch die Teste auf Baustellen bewiesen die hohe Empfindlichkeit dieser Röhren mit deren Hilfe Spuren von Kohlendioxyd in der Luft beginnend mit der höchstzulässigen Konzentration nachgewiesen werden können.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 3, p. 175
D.K. 628.521

SOMMAIRE

Editorial **133**

N. BĂRBULESCU, R. LAZĂR

Cycloadditions 1,3-dipolaires. La cycloaddition 1,3-dipolaire de certains nitriloxydes aromatiques aux sulfones non saturées cycliques **135**

A. DINESCU, I. STRUGARU, E. SĂVEANU, GR. TEODORESCU

Etude de la stabilité thermique et de la solubilité de certains complexes métal-pyridiniques (note I)..... **137**

T. IONESCU, L. FILIPESCU

Etude de l'équilibre dans le système quaternaire

$2K^+ - 2(C_2H_5)_3NH^+ - SO_4^{2-} - 2Cl^- - H_2O$

..... **145**

A. ATANASIU, M. BĂLESCU—NEAȚĂ

Contributions à l'oxydation de l'ion ferreux sur anodes de graphite.... **151**

C. GHIBU, C. MALANCA, C. PETRILĂ

La sensibilité de la zone de réaction d'un réacteur de synthèse de l'ammoniac à la modification de la composition du gaz de synthèse **155**

A PAVEL, A. PRONOVICI, D. DAVID

Problèmes actuels concernant le choix et le comportement sous charge des aciers réfractaires utilisés dans les installations de pyroliyse **161**

E. TRATTNER

Le plan du flux tecnologique — instrumen utile pour la projection de l'organisation sceientifique du travai..... **171**

E. LUDOȘAN, C. POP

Tubes détecteurs d'oxyde de carbone dans l'atmosphère **175**

V. GIURAN, E. KIMMEL

Principes concernant l'emploi des thermo-indicateurs pour étudier les conditions aux lieux de travail en vuede l'établissement zonée du degré de chauffage des surfaces métalliques et non-métalliques de l'industrie sidérurgique, des constructions de machines et chimique..... **179**

N. Bărbulescu, R. Lazăr : **Cycloadditions 1,3-dipolaires. La cycloaddition 1,3-dipolaire de certain nitroloxydes aromatiques aux sulfones non saturées cycliques**

On a effectué les cycloadditions 1,3-dipolaires du benzo-, (para)-chlorobenzo — et (para) — nitro-benzonitrileoxyde à la butadiènesulfone et on a obtenu les composés oxazasulfobicyclo — [3, 3, 0] — octéniques correspondants, dont la structure a été confirmée par les données en I.R. Il a été constaté que, dans les mêmes conditions, l'isoprène-sulfone ne réagit pas avec les nitriloxydes mentionnés.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 3, p. 135
C.D. 547.544

A. Dinescu, I. Strugaru, E. Săveanu, Gr. Teodorescu : **Etude de la stabilite thermique et de la solubilité de certains complexes métal-pyridiniques (note I)**

On étudie par voie thermogravimétrique les complexes du type $[Me^{II}\ Py_4](SCN)_2$, où Me^{II} = Mn, Co, Ni ou Cd. On suit la solubilité dans l'eau, eau et thiocyanate d'ammonium, eau et pyridine, eau, thiocyanate d'ammonium et pyridine, dans les concentrations indiquées dans les méthodes de synthèse de ces complexes, pour un intervalle de température de 4 à 60°C et une période de 34 heures.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 3, p. 137
C.D. 541.8:547.821

T. Ionescu, L. Filipescu : **Etude de l'équilibre dans le système quaternaire $2K^+ - 2(C_2H_5)_3NH^+ - SO_4^{2-} - 2Cl^- - H_2O$**

L'équilibre dans le système quaternaire $2K^+ - 2(C_2H_5)_3NH^+ - SO_4^{2-} - 2Cl^- - H_2O$ a été étudié à la température de 25 et 80°C. Pour tracer les isothermes et les isohydres du système, on a étudié, en outre, les systèmes ternaires: $K_2SO_4 - 2KCl - H_2O$; $2KCl - 2(C_2H_5)_3NH\cdot Cl - H_2O$; $2(C_2H_5)_3NH\cdot Cl - [(C_2H_5)_3NH]_2SO_4 - H_2O$; $[(C_2H_5)_3NH]_2SO_4 - K_2SO_4 - H_2O$ et $K_2SO_4 - 2(C_2H_5)NH\cdot Cl - H_2O$. Dans l'intervalle de température 25—80°C, K_2SO_4 et $(C_2H_5)_3NH\cdot Cl$ forment la „paire stable" de sels du système réciproque.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 3, p. 145
C.D. 541.123.4

I. A. Atanasiu, M. Bălescu—Neaţă : **Contributions à l'oxydation de l'ion ferreux sur anodes de graphite**

On étudie le processus d'oxydation de l'ion ferreux à l'ion ferrique, en milieu d'acide sulfurique. On a étudié l'influence de quelques paramètres de travail (concentration du Fe^{3+}, celle du H_2SO_4 et du régime de variation du potentiel dans le temps) sur le processus d'oxydation.
L'enregistrement des courbes de polarisation s'est effectuée en régime potentiostatique, en utilisant le régime de variation en gradients du potentiel.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 3, p. 151
C.D. 542.943:546.722

C. Ghibu, C. Malanca, C. Petrilă : **La sensibilité de la zone de réaction d'un réacteur de synthèse de l'ammoniac à la modiflcation de la composition du gaz de synthèse**

On présente les résultats d'une étude sur la sensibilité de la composition du gaz de synthèse, à la sortie du réacteur, à l'égard de perturbations dans n'importe quel point de la zone de réaction.
Pour la zone de réaction, on a utilisé un modèle mathématique unidimensionnel et pour l'étude de la sensibilité, la méthode du système adjoint. On donne le modèle mathématique de la zone de réaction en régime stationnaire, la forme des fonctions de ce modèle et la forme des fonctions de sensibilité.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 3, p. 155
C.D. 661.53

A. Pavel, A. Pronovici, D. David : **Problèmes actuels concernant le choix et le comportement sous charge des aciers réfractaires utilisés dans les installations de pyrolyse**

On présente quelques problèmes actuels ayant trait au choix rationnel des aciers réfractaires utilisés dans la construction d'éléments tubulaires pour les fours de craquage des installations de pyrolyse, et à leur comportement sous charge, dans des conditions d'exploitation. On présente également les principales sources d'avaries, les causes de certaines défectuosités et quelques-unes des mesures préconisées et appliquées dans des conditions industrielles pour éviter les sources d'avaries et résoudre favorablement les problèmes posés par l'exploitation des fours de craquage dans les installations de pyrolyse.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 3, p. 161
C.D. 669.14.018.8:66.092

E. Trattner : **Le plan du flux technologique — instrument utile pour la projection de l'organisation scientiflque du travail**

Après avoir présenté quelques considérations théoriques regardant les modèles, l'auteur propose de marquer sur les plans du flux technologique des projets la force de travail avec ses zones d'action, integrée dans l'ensemble des moyens et objets de travail.
Dans ce but on propose une symbolisation (voir le plan exemplificatif hors-texte) qui permet de déterminer le nombre, profile, études, sexe et fonction du personnel nécessaire (par rapport au régime de travail adopté) pour la direction, surveillance, service, entretien et gestion de la production.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 3, p. 171
C.D. 65.012.4

E. Ludoşan, C. Pop : **Tubes détecteurs d'oxyde de carbone dans l'atmosphère**

L'article présente les travaux effectués en vue d'obtenir des tubes pour détecter l'oxyde de carbone dans l'at mosphère des lieux de travail.
Les essais de laboratoire et les expériences au chantier ont démontré la sensibilité élevée des tubes réalisés qui permet de signaler l'oxyde de carbone dans l'air, en commençant par la concentration maximum admise.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 3, p. 175
C.D. 628.521

ÎNVĂȚĂMINTE ȘI ECOURI ALE CONFERINȚEI PE ȚARĂ A CADRELOR DIN ÎNTREPRINDERI ȘI CENTRALE INDUSTRIALE ȘI DE CONSTRUCȚII

Timp de 3 zile în ședințe în plen și pe comisii: 6000 de delegați ai colectivelor de muncă din întreprinderi și centrale industriale și de construcții au dezbătut problemele fundamentale ale perfecționării conducerii și sporirii eficienței activității industriale și de construcții, au analizat în comun posibilitatea alegerii soluțiilor celor mai indicate pentru mărirea aportului acestor două ramuri de bază la dezvoltarea economiei naționale.

În același timp în cursul lucrărilor a fost examinat modul în care au fost traduse în viață măsurile de îmbunătățire a activității economice aplicate în ultimii ani, măsuri ce fac parte integrantă din programul cuprinzător al Partidului Comunist Român de perfecționare a întregii vieți sociale, de făurirea societății socialiste multilateral dezvoltate în patria noastră, program elaborat din inițiativa și sub îndrumarea directă a tovarășului Nicolae Ceaușescu.

Această acțiune care are ca scop realizarea unei eficiențe superioare a întregii activități sociale a vizat domenii hotărîtoare ale activității economice: structura organizatorică a activității economice, planificarea, sistemul financiar și de credite, prețurile, cercetarea și proiectarea, investițiile și construcțiile, aprovizionarea tehnico-materială, relațiile contractuale, circulația mărfurilor, productivitatea și remunerarea muncii.

Astăzi acest mod de a analiza a devenit o practică permanentă a conducerii partidului și statului nostru prin care se consultă cu activul de partid și de stat, cu cadrele din diferitele domenii de activitate, cu masele largi de oameni ai muncii pentru elaborarea tuturor hotărîrilor și măsurilor care privesc dezvoltarea economică și social-politică a țării, la elaborarea legilor, a actelor fundamentale de guvernare a statului. Acest mod de luarea hotărîrilor asigură deciziile de care depinde mersul înainte al societății noastre, o adevărată emanație a voinței și înțelepciunii maselor populare, care corespunde intereselor supreme ale patriei, ale poporului și totodată mobilizează energiile și capacitățile creatoare ale întregii națiuni în lupta pentru înfăptuirea lor.

Avînd în față experiența mondială care a demonstrat că dezvoltarea industrială contemporană implică perfecționarea continuă a gestiunii economice, condiție fundamentală pentru realizarea obiectivelor propuse, importanța acestei conferințe a rezidat în primul rînd din faptul că industria constituie factorul hotărîtor al progresului economic, social general al țării. De dezvoltarea în ritm susținut a industriei depinde realizarea obiectivului fundamental stabilit de Congresul al X-lea, făurirea societății socialiste multilateral dezvoltate.

De asemenea construcțiile constituie un sector important al economiei naționale chemat să asigure înfăptuirea vastului program de investiții, ridicarea noilor construcții industriale. Ponderea acestor sectoare în economia națională este ilustrată de faptul că în formarea venitului național industria contribuie cu aproape 65%, iar construcțiile cu circa 10%.

Procesul industrializării a determinat profunde schimbări în întreaga viață economică și socială a țării. S-a cunoscut o remarcabilă dezvoltare a forțelor de producție, ceea ce a avut o puternică înrîurire asupra civilizației materiale a societății noastre, asupra standardului de viață a poporului, asupra progresului tehnico-științific. Pe baza industrializării s-au dezvoltat și celelalte ramuri ale economiei naționale, s-a asigurat un avînt neîntrerupt a tuturor regiunilor și localităților țării.

Un loc de cea mai mare importanță în procesul de industrializare l-a avut cincinalul 1966—1970. În mod deosebit trebuie menționate realizările obținute în cursul acestui cincinal în dezvoltarea și diversificarea producției industriale, ridicarea nivelului calitativ al activității economice în orientarea fermă a industriei românești în funcție de cerințele și de exigențele revoluției tehnico-științifice mondiale, precum și de necesitatea valorificării la un nivel superior a resurselor țării, a potențialului nostru material și uman.

Ca urmare a succeselor obținute în 1970 producția industrială a fost de 17 ori mai mare decît în 1938. Dezvoltarea potențialului nostru economic este grăitor ilustrată de faptul că la sfîrșitul cincinalului trecut volumul fondurilor fixe din sfera productivă depășea de peste 4,4 ori nivelul din 1950. Creșteri însemnate au fost înregistrate la o serie de produse și ramuri industriale de bază. Astfel față de nivelul antebelic producția de oțel a crescut în 1970 de 23 ori, industria construcțiilor de mașini de 48 ori, industria chimică de 92 ori, producția textilă de 11 ori, cea de încălțăminte de 14 ori, confecțiile de 23 ori, industria zahărului de 4 ori, cea din ulei de 15 ori, industria de carne și produse de carne de 2,5 ori. De asemenea, merită menționat faptul că în cincinalul trecut industria românească a asigurat peste două treimi din necesarul de mașini și utilaje al țării.

Trecînd în revistă realizările cincinalului trecut conducerea de partid și de stat a arătat că avem toate motivele să privim cu satisfacție mărețele realizări obținute, rod al muncii entuziaste al clasei muncitoare, a tuturor celor ce muncesc și care prin efortul lor înfăptuiesc cu încredere și hotărîre politica partidului nostru făurindu-și o viață nouă, liberă și prosperă.

Actualul cincinal care se află în curs de desfășurare și care privit prin prizma rezultatelor anului 1971 se desfășoară cu succes, pune sarcini deosebit de mari în fața industriei și constructorilor atît din punct de vedere cantitativ cît și calitativ. În 1975 producția industrială va fi de 28—30 ori mai mare decît în 1938. Producția de oțel care după cum este cunoscut este unul din indicatorii de bază ai nivelului de dezvoltare industrială al unei țări, se prevede să crească în 1975 comparativ cu 1938 de circa 33—34 ori.

La rîndul său industria chimică va avea o producție de circa 200 ori mai mare în 1975 comparativ cu anul 1938.

În scopul realizării sarcinilor propuse este necesar să se acționeze cu toată energia asupra unor elemente determinante ale acestui proces vast de dezvoltare multilaterală a țării. Unul din aceste elemente o constituie folosirea completă a tuturor capacităților de producție. Aceasta presupune din partea fiecăruia o atenție sporită pentru conducerea proceselor tehnologice și pentru încărcarea la maxim a fiecărei instalații asigurîndu-i totodată condițiile optime de funcționare. Acest lucru mai înseamnă întreținerea corespunzătoare a instalațiilor și utilajelor în scopul prevenirii întreruperilor accidentale sau a avariilor care conduc la însemnate pierderi valorice de producție.

De asemenea se arată în cuvîntare că există încă zeci de întreprinderi care nu lucrează la parametrii proiectați, lipsind economia națională de importante cantități de produse. În cursul anului 1971 de pildă la un număr de 40 de capacități de producție noi, printre care și instalații din industria chimică, datorită neatingerii parametrilor proiectați s-a pierdut o producție de 1,8 miliarde lei.

La toate aceste deficiențe mai trebuie adăugat și faptul că încă nu există o fermă disciplină a muncii din care cauză se înregistrează opriri sau dereglări ale instalațiilor, neutilizării complete a capacității unor mașini și utilaje, lucru ce conduc la grave pierderi materiale de producție.

Aprovizionarea tehnico-materială reprezintă un alt factor hotărîtor pentru desfășurarea normală a activității întreprinderilor, pentru folosirea completă a capacităților de producție. Cele mai multe lipsuri în domeniul aprovizionării tehnico-materiale se datoresc nelivrării la timp a unor materiale și produse de către întreprinderile din țară. În acest context legea contractelor economice a creat cadru propice pentru îmbunătățirea relațiilor între furnizori și beneficiari, dar ea nu este încă aplicată așa cum trebuie. Aprovizionarea în multe cazuri are un caracter empiric, făcîndu-se în pripă pentru acoperirea unor nevoi stringente.

Tot în această ordine de idei mai trebuie menționat și modul necorespunzător în care se realizează cooperarea în producție între diverse întreprinderi, neîndeplinirea sarcinilor de cooperare creează mari greutăți întreprinderilor, generează „goluri" și „asalturi" în muncă, resfrîngîndu-se în mod negativ asupra ritmicității și calității producției.

O importanță deosebită în aprovizionarea normală și buna desfășurare a procesului de producție o are respectarea normelor de consum și a stocurilor de producție normate. În multe întreprinderi însă s-a constatat că pentru o serie de materiale au fost depășite normele prevăzute generîndu-se stocuri supranormative. În acest sens ministerele (printre care și Ministerul Industriei Chimice) și centralele vor trebui să ia măsuri drastice de lichi-

dare a acestor stocuri, ştiut fiind că ele împietează asupra vitezei de rotaţie a fondurilor de producţie, generînd fenomene negative cu grave urmări asupra dezvoltării economice.

O altă problemă importantă o constituie desigur aprovizionarea cu piese de schimb. Ţinînd seamă că de aceasta depinde în bună măsură exploatarea corespunzătoare a maşinilor şi instalaţiilor, întreruperea din funcţionare a acestora, evitarea stagnărilor şi folosirea integrală a capacităţilor de producţie trebuie ca acestui compartiment al aprovizionării să i se acorde o atenţie deosebită.

În cadrul sarcinilor acestui cincinal o deosebită atenţie se va acorda şi reducerilor cheltuielilor materiale de producţie, factor hotărîtor pentru creşterea eficienţei întregii activităţi economice, a sporirii venitului naţional şi deci pentru ridicarea bunăstării oamenilor muncii.

O sursă încă insuficient exploatată în acest sens o constituie valorificarea deşeurilor. În cadrul industriei chimice cunoaştem nenumărate asemenea exemple, ca: cenuşile de pirită de la fabricarea acidului sulfuric, carbonatul de calciu de la fabricarea sodei, compuşi inactivi ai HCH de la fabricarea lindanului ş.a. La această acţiune pot şi trebuie să-şi aducă o contribuţie sporită institutele de cercetări şi proiectări a căror datorie este ca la elaborarea tehnologiei şi proiectelor să urmărească găsirea soluţiilor de reducere a acestor produse sau a valorificării lor în mod economic.

Un obiectiv central al cincinalului ca de altfel al întregii noastre politici economice este creşterea productivităţii muncii. Din analiza datelor prezentate pentru anul 1971 rezultă că productivitatea muncii nu a crescut pe măsura dotării tehnice a unităţilor industriale şi nici în raport cu cele stabilite în plan.

În acest sens toate eforturile întreprinderilor trebuiesc îndreptate spre înzestrarea tehnică superioară a instalaţiilor şi utilajelor, prentru perfecţionarea sistemelor de comandă a instalaţiilor şi agregatelor în scopul asigurării unei funcţionări la randamente maxime şi a eliberării unei importante cantităţi de forţă de muncă utilizată în mod neraţional.

Legată de această problemă este necesar să fie promovată cu mai mult curaj şi pricepere acţiunea de autodotare. Pe bună dreptate arată tov. Nicolae Ceauşescu în cuvîntarea sa că ,,nimeni nu poate mai bine decît Ministerul Industriei Chimice să-şi rezolve problemele utilajelor şi modernizarea acestora. . . ''. În acest sens trebuie să arătăm că au existat şi există preocupări în cadrul unităţilor ministerului dar ele sînt încă la un nivel care nu satisface încă. Totuşi, de exemplu, la Uzina de prelucrare mase plastice Buzău un colectiv de specialişti împreună cu comisia economică a Comitetului de partid din uzină au proiectat şi realizat în cursul anului 1971 instalaţii şi piese obţinînd astfel economii în valoare de circa 2 000 000 lei valută. Trebuie de asemenea menţionat aportul adus de Uzina de prototipuri şi reparaţii utilaj-chimic Făgăraş şi Fabrica Anticorozivul-Bucureşti care realizează armături şi utilaje specifice mediilor agresive de lucru pentru industria chimică.

Ridicarea productivităţii muncii, valorificarea rezervelor de care dispun întreprinderile impun organizarea ştiinţifică a producţiei şi a muncii în fiecare unitate economică. Această acţiune va trebui continuată cu maximum de eficacitate şi răspundere la toate nivelele pentru depistarea rezervelor şi dirijarea acestora spre zonele înguste ale producţiei. De asemenea trebuie să se treacă cu hotărîre la combaterea tuturor manifestărilor de birocratism care se mai manifestă încă în mod pregnant în ministere, centrale şi chiar întreprinderi. În acest sens perfecţionarea stilului de muncă al conducerii ministerelor, centralelor şi întreprinderilor rămîne o sarcină de prim ordin de realizarea căreia trebuie să se ocupe cu toată răspunderea organele de stat şi de partid.

O sarcină fundamentală, un factor hotărîtor care condiţionează dezvoltarea cu succes a economiei noastre în etapa actuală este ridicarea calităţii producţiei. În această direcţie poate fi menţionat preocuparea care există în cadrul Centralei industriale de fibre chimice. Pe baza unui program detaliat de cercetare întocmit în colaborare cu institutele de cercetare, de specialitate s-a trecut la lucrări de îmbunătăţirea sortimentelor de fibre destinate atît exportului cît şi pieţii interne. În paralel cu această acţiune s-a efectuat cercetări proprii şi în colaborare cu alte unităţi în vederea obţinerii de noi tipuri de fibre acrilice, fibre bicomponente, fire şi fibre profilate, sortimente de finete, procedee de albire optică şi vopsire în flux.

Pentru problema calităţii deşi există realizări în multe din unităţile Ministerului Industriei Chimice totuşi în unele unităţi ea constituie încă o problemă care nu a fost abordată cu maximum de competivitate.

Din această cauză ministerele, centralele şi unităţile trebuie ca în preocupările lor zilnice să ţină seamă că pentru ridicarea calităţii produselor se impune o perfecţionare continuă a disciplinei tehnologice. De aceea problema ridicării calităţii produselor trebuie să devină pentru fiecare conducător de centrală sau întreprindere, pentru fiecare muncitor, maistru sau inginer o sarcină centrală de partid şi de stat.

Reducerea preţului de cost, element esenţial al eficienţei întregii activităţi economice este un alt factor important al activităţii întreprinderilor care trebuie urmărit în mod continuu întrucît el acţionează direct asupra rentabilităţii produsului.

În promovarea progresului tehnic, în creşterea productivităţii muncii şi sporirea eficienţei economice, sarcini deosebite revin cercetării ştiinţifice din fiecare sector.

În acest domeniu putem arăta că în cadrul ramurii chimiei cercetători din cadrul institutelor şi laboratoarelor uzinale au înţeles menirea lor realizînd o serie de produse şi tehnologii noi. Am menţiona în acest sens rezultatele bune obţinute în domeniul fibrelor chimice unde au fost adaptate şi modificate tehnologii pentru unele unităţi de caprolactamă, fire şi fibre poliamidice, poliesterice, polipropilenice, melană, acid adipic intermediar pentru piele sintetică pe baza cercetărilor făcute în unităţile centralei în colaborare cu institutele ICECHIM şi PETROCHIM, precum şi unele catedre din cadrul institutelor de învăţămînt superior, s-au mai adus o serie de îmbunătăţiri unor procedee tehnologice din domeniul petrochimiei pentru obţinerea stirenului, fenolului ş.a.

În cadrul conferinţei au mai fost semnalate şi necesitatea intensificării cercetărilor în domeniul chimiei fine şi de mic tonaj în scopul asimilării în ţară a unei game mai variate de produse din aceste categorii, lucru ce ar conduce la substanţiale reduceri de cheltuieli valutare.

În ceea ce priveşte modul cum sînt valorificate cercetările încheiate ca o constatare generală se poate afirma că ritmul de transpunere la scară industrială a cercetărilor este încă nesatisfăcător.

Se resimte tot mai mult necesitatea organizării unei activităţi de inginerie chimică pentru sprijinirea proiectării rapide a unei soluţii noi care să scurteze durata dintre fazele de laborator sau pilot şi aplicarea industrială.

În cadrul expunerii făcute tov. Nicolae Ceauşescu, secretar general al P.C.R. a arătat că pentru aducerea la îndeplinire a sarcinilor stabilite de către Congresul X cu privire la perfecţionarea organizării conducerii şi planificării tuturor domeniilor de activitate este necesară respectarea următoarelor principii călăuzitoare:

— În actuala etapă de făurire a societăţii socialiste multilateral dezvoltate trebuie să se afirme tot mai puternic rolul P.C.R. ca forţă politică conducătoare a întregii societăţi, în acelaşi timp trebuie să crească atribuţiile şi rolul statului în organizarea şi conducerea unitară a tuturor laturilor activităţii societăţii noastre.

— Organizarea, conducerea şi planificarea tuturor sectoarelor de activitate trebuie să se bazeze pe centralismul democratic care asigură îmbinarea armonioasă a conducerii unitare a societăţii cu o largă autonomie şi iniţiativă a unităţilor de bază.

— Întreaga activitate economico-socială, trebuie să se bazeze pe un plan unic naţional, care trebuie să asigure folosirea cît mai judicioasă a mijloacelor materiale şi a forţei de muncă, în vederea dezvoltării armonioase a întregei societăţi.

— Introducerea conducerii colective în toate sectoarele de activitate şi la toate nivelurile, aceasta constituind o cerinţă colectivă pentru soluţionarea corespunzătoare a problemelor dezvoltării fiecărei unităţi pentru asigurarea mersului înainte al societăţii noastre.

— Crearea cadrului organizatoric adecvat pentru participarea largă a oamenilor muncii la conducerea tuturor domeniilor de activitate, la adoptarea deciziilor, la elaborarea şi înfăptuirea politicii interne şi externe a ţării.

Conferinţa cadrelor de conducere din industrie şi construcţii şi a reprezentanţilor oamenilor muncii a evidenţiat marile resurse de care dispune economia noastră pentru realizarea cu succes a programului elaborat de Congresul al X-lea. În acest scop este necesar să fie luate toate măsurile pentru îmbunătăţirea şi perfecţionarea în continuare a întregii noastre activităţi. Se impune deci aplicarea cu maximum de operativitate a hotărîrilor adoptate, conştienţi fiind că în acest fel ne vom situa la înălţimea marilor sarcini pe care partidul şi statul le pune în faţa lucrătorilor din industria chimică, pentru realizarea cu succes a obiectivelor cincinalului.

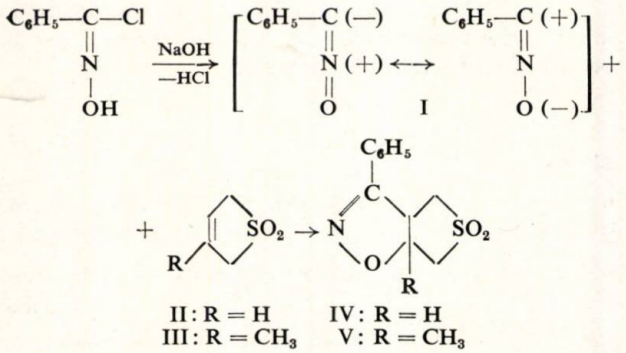
N. Bărbulescu şi R. Lazăr

Cicloadiţii 1,3-dipolare. Cicloadiţia 1,3-dipolară a unor nitriloxizi aromatici la sulfone nesaturate ciclice

Continuînd studiul proprietăţilor de cicloadiţie a nitriloxizilor la sisteme nesaturate ciclice, s-a urmărit comparativ reacţia benzonitriloxidului, (*p*)-clorbenzonitriloxidului şi (*p*)-nitrobenzonitriloxidului cu butadiensulfona şi izoprensulfona.

După cum s-a demonstrat [1—5], benzonitriloxidul (I), obţinut prin dehidroclorurarea clorurii benzohidroxamice, este un reactiv selectiv pentru dublele legături din sistemele ciclice, fiind deosebit de reactiv faţă de sistemele ciclopentenice.

În lucrarea de faţă s-a studiat cicloadiţia 1,3-dipolară a nitriloxizilor menţionaţi cu butadiensulfona (II) şi izoprensulfona (III), care conţin o legătură dublă într-un sistem ciclic pentaatomic, conducînd la derivaţii oxazasulfobiciclo [3, 3, 0]-octenici corespunzători (schema 1 şi 2).

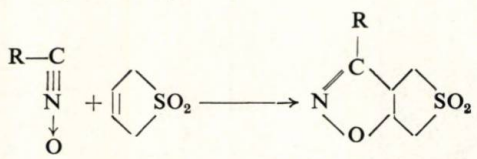


II: R = H IV: R = H
III: R = CH_3 V: R = CH_3

Schema 1

Efectuînd reacţia de cicloadiţie 1,3-dipolară a benzonitriloxidului în aceleaşi condiţii, atît la butadiensulfonă, cît şi la izoprensulfonă, s-a constatat că în timp ce butadiensulfona reacţionează conducînd la aductul (IV), cu randament de 44,8%, izoprensulfona nu reacţionează, recuperîndu-se integral la sfîrşitul experienţei (raportul molar sulfonă ciclică: benzonitriloxid a fost de 1: 2,5).

De asemenea s-a studiat reacţionabilitatea butadiensulfonei (II), în reacţia de cicloadiţie 1,3-dipolară a *p*-clor-(VI) şi (*p*-nitrobenzonitriloxidului (VII), obţinîndu-se compuşii oxazasulfobiciclo [3, 3, 0]-octenici VIII şi IX (schema 2):



VI: *R* = (*p*) Cl —C_6H_4 VIII: *R* = (*p*) Cl —C_6H_4
VII: *R* = (*p*) NO_2—C_6H_4 IX: *R* = (*p*) NO_2—C_6H_4

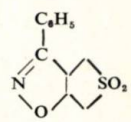
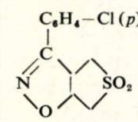
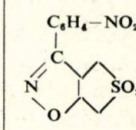
Schema 2

S-a constatat că atît *p*-clor-, cît şi *p*-nitrobenzonitriloxidul reacţionează mult mai slab cu butadiensulfona, comparativ cu benzonitriloxidul nesubstituit. Aceasta reiese din randamentele mult mai mici de aduct VIII şi IX-obţinute (13,7% şi, respectiv, 7%), lucrîndu-se în exces de nitriloxid, ca şi în cazul benzonitriloxidului.

Cei trei compuşi de cicloadiţie obţinuţi (IV, VIII şi IX) au fost caracterizaţi prin analiza elementară şi spectrele de absorbţie în infraroşu, care confirmă existenţa unei structuri Δ2-izoxozolinice.

În tabela 1 sînt redate principalele vibraţii caracteristice ale aducţilor obţinuţi.

Tabela 1

ADUCTUL / Vibraţii în IR (cm^{-1})			
νC—H (fenil)	3 075	3 100	3 120
νC—C (fenil) (vibraţii de inel)	1 410 1 505 1 605	1 410 1 505 1 605	1 400 1 525 1 605
δC—H (fenil) în afara planului	685 780 830	845	830
νC=N	1 620—1 640	1 635—1 650	1 620—1 650
νN—O	1 360	1 355	1 352
νO—C	1 115	1 100—1 125	1 120
νS<	568	572	570
νSO_2 (sim.)	1 160	1 170	1 168
νSO_2 (asim.)	1 325	1 325	1 325
νNO_2 (sim.)	—	—	1 352
νNO_2 (asim.)	—	—	1 580

PARTEA EXPERIMENTALĂ

1. 3-Fenil-1-oxa-2-aza-7-sulfon-biciclo-[3,3,0]octena-2(IV)

Soluţia eterică de benzonitriloxid obţinută din 10 g (0,06 moli) clorură benzohidroxamică [2] se

adaugă la soluția eterică conținînd 3 g (0,025 moli) butadiensulfonă. Amestecul de reacție este ținut la reflux timp de o oră pe baia de apă, apoi lăsat în repaus la temperatura camerei. După trei zile, cristalizarea este practic totală, produsul de adiție (IV) separîndu-se din soluția eterică sub formă de cristale albe aciculare cu p.t. = 190—191°C (Rd = 44,8%).

După recristalizare din metanol, p.t. = 192—193°C
Analiză ($C_{11}H_{11}O_3NS$): N% găsit: 6,04; S% găsit: 13,08
calculat: 5,90 calculat: 13,50

2. Reacția benzonitriloxidului cu izoprensulfona

Soluția eterică a benzonitriloxidului obținută din 10 g (0,06 moli) clorură benzohidroxamică, se adaugă la soluția eterică conținînd 3 g (0,023 moli) izoprensulfonă.

Amestecul de reacție este ținut la reflux o oră pe baia de apă, apoi lăsat în repaus la temperatura camerei. Deoarece după cinci zile nu s-a observat formarea unor cristale, soluția eterică a fost concentrată și răcită. S-a obținut un solid alb, cu p.t. = = 44—50°C, care reprezintă un amestec de difenilfuroxan și izoprensulfonă nereacționată.

3. 3-(*p*)-Clorfenil-1-oxa-2-aza-7-sulfon-biciclo-[-3,3,0]-octena-2 (VIII)

La soluția eterică conținînd 3 g (0,025 moli) butadiensulfonă, s-a adăugat soluția eterică a (*p*)-clorbenzonitriloxidului obținută din 10 g (0,05 moli) clorură (*p*)-clorbenzohidroxamică sub acțiunea trietilaminei (0,05 moli).

După două ore de refluxare pe baie de apă, se observă formarea unor cristale albe, insolubile în mediul de reacție. Se lasă în repaus peste noapte la temperatura camerei, apoi se filtrează cristalele formate, cu p.t. = 220—227°C (Rd = 13,7%). Produsul brut se recristalizează din metanol, obținîndu-se cristale albe aciculare cu p.t. = 225—227,5°C.

Analiză ($C_{11}H_{10}O_3NSCl$): N% găsit: 5,20 S% găsit: 12,38
calculat: 5,15 calculat: 11,74

(Prin concentrarea filtratului eteric se obțin 7 g solid alb cu p.t. = 114—136°C, care după recristalizare din metanol are p.t. = 144—145°C și corespunde derivatului furoxanic format prin dimerizarea (*p*)-clorbenzonitriloxidului).

4. 3-(*p*)-Nitrofenil-1-oxa-2-aza-7-sulfon-biciclo-[3,3,0]-octena-2 (IX)

La o soluție de 10 g (0,05 moli) clorură (*p*)-nitrobenzohidroxamică în 400 ml eter anhidru se adaugă treptat o soluție de 7 ml (0,05 moli) trietilamină, în 30 ml eter anhidru, menținînd amestecul de reacție sub 0°C și agitînd continuu. După îndepărtarea precipitatului de clorhidrat de trietilamină, filtratul eteric conținînd *p*-nitrobenzonitriloxid s-a adăugat la o soluție eterică conținînd 3 g (0,025 moli) butadiensulfonă. Amestecul de reacție s-a menținut la reflux două ore pe baie de apă, apoi s-a lăsat în repaus pînă a doua zi. Produsul solid format, insolubil în eter, cu p.t. = = 253—258°C (Rd = 7%) s-a recristalizat din metanol, obținîndu-se cristale galbene pufoase, cu p.t. = 262—264°C.

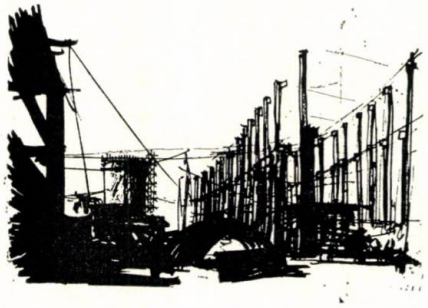
Analiză ($C_{11}H_{10}O_5N_2S$): N% găsit: 10,21 S% găsit: 12,08
calculat: 9,92 calculat: 11,34

(Din soluția eterică, prin concentrare, s-a obținut, de asemenea, derivatul furoxanic corespunzător).

— Spectrele de absorbție în I.R. au fost efectuate la un spectrofotometru UR-20, Carl Zeiss Jena, în pastilă de bromură de potasiu.

Bibliografie

1. Bărbulescu, N., Grünanger, P. În: Gazz. Chim. Ital., **92**, 1962, p. 138, Nota I.
2. Bărbulescu, N. și Lazăr, R. În: Rev. Roum. Chim., **11**, 1966, p. 1 141. Nota II.
3. Cocu, F. G., Lazăr, R. și Bărbulescu, N. În: Rev. Chim. Bucureşti, **19**, nr. 11, 1968, p. 625. Nota III.
4. Lazăr, R., Cocu, F. G. și Bărbulescu, N. În: Rev. Chim. Bucureşti, **20**, nr. 1, 1969, p. 3. Nota IV.
5. Bărbulescu, N. și Lazăr, R. În: Rev. Chim. Bucureşti, **22**, nr. 3, 1971, p. 133. Nota V.



Aurelia Dinescu, Iulia Strugaru, Elena Săveanu şi Gr. Teodorescu

STUDIUL STABILITĂŢII TERMICE ŞI AL SOLUBILITĂŢII UNOR COMPLECŞI METALPIRIDINICI. I

Acest studiu are drept scop cercetarea stabilităţii termice şi a solubilităţii complecşilor de tip $[Me^{II}Py_4](SCN)_2$, ai manganului, cobaltului, nichelului şi cadmiului, în: apă, apă şi tiocianat de amoniu, apă şi piridină, apă, tiocianat de amoniu şi piridină. Concentraţiile sînt cele indicate pentru soluţia de spălare a fiecărui cation în metoda de determinare respectivă.

Sintezele complecşilor s-au realizat după metodele date de Spacu şi colaboratorii [1—4].

Complecşii sintetizaţi au fost uscaţi în aer, iar controlul chimic al substanţelor obţinute s-a făcut complexonometric [6—8].

Totodată, substanţele solide au fost studiate termogravimetric pînă la 1300°C cu un derivatograph Typ OD 102, Paulik-Paulik Erdey.

I. STUDIUL STABILITĂŢII TERMICE A COMPLECŞILOR PIRIDINICI DE Mn, Co, Ni

a. **Tetrapiridinditiocianatul de mangan.** În figura 1 este dată curba termogravimetrică a acestui complex. Pierderile în greutate încep să se manifeste de la temperatura de 34°C, ele accentuîndu-se după 60°C. Inflexiunea de la 210°C este corespunzătoare complexului $[MnPy](SCN)_2$. Palierul de la 250—310°C pune în evidenţă prezenţa $Mn(SCN)_2$. De la temperatura de 350°C, începe pierderea unei grupări SCN^- şi formarea oxidului. Palierul de la 985—1200°C este corespunzător MnO.

b. **Tetrapiridinditiocianatul de cobalt.** Din figura 1 se observă o foarte slabă pierdere în greutate începînd de la 40°C, care, însă, se accentuează de la 60°C. La 120°C se remarcă o inflexiune cu un palier foarte mic, pierderea în greutate fiind corespunzătoare pierderii în greutate a două molecule de piridină; se pune, deci, în evidenţă complexul $[CoPy_2](SCN)_2$.

Pînă la 240°C se elimină celelalte două molecule de piridină, compusul $Co(SCN)_2$ fiind pus în evidenţă din nou de palier. Pierderea tiocianului are loc treptat pînă în jurul temperaturii de 750°C. De la 750°C începe domeniul de existenţă a oxidului Co_3O_4, pus în evidenţă de ultimul palier.

c. **Tetrapiridinditiocianatul de nichel.** Diagrama pierderilor în greutate (fig. 1) pune în evidenţă începerea descompunerii complexului peste temperatura de 60°C; inflexiunea de la 170—200°C pune în evidenţă existenţa compusului $[NiPy_2](SCN)_2$. La temperaturi mai mari de 200°C se continuă degajarea restului de piridină; palierul de la temperatura de 250—320°C pune în evidenţă existenţa $Ni(SCN)_2$. De la aproximativ 350°C apar NiS şi $NiSO_4$, prezenţa sulfatului fiind pusă în evidenţă de palierul mare în domeniul 500—800°C, cînd se înregistrează o creştere în greutate (un minim). După 900°C este domeniul de existenţă a oxidului de nichel NiO.

d. **Tetrapiridinditiocianatul de cadmiu.** Cadmiul formează doi complecşi piridinici, şi anume: $[CdPy_4](SCN)_2$, care se sintetizează conform indicaţiilor lui Vernweg [7] în exces mare de piridină şi $[CdPy_2](SCN)_2$, sintetizat conform metodei Spacu şi Dick [5], folosind piridina şi tiocianatul de amoniu în raporturi stoichiometrice.

Termograma tetrapiridinditiocianatului de cadmiu (fig. 1) indică începutul descompunerii termice la temperaturi mai mari de 34°C. Inflexiunea de la 145°C pune în evidenţă existenţa compusului $[CdPy_2](SCN)_2$, iar cel de la 250°C existenţa $Cd(SCN)_2$. Creşterea în greutate în domeniul 600—900°C (minim) se datoreşte formării de CdS şi $CdSO_4$, care trec treptat în CdO, acesta fiind pus în evidenţă de palierul de la temperatura de 1 000°C. La temperaturi mai mari de 1000°C, CdO se volatilizează treptat [9], iar la 1 250°C este complet volatilizat.

Din studiul termogravimetric al complecşilor citaţi se desprinde faptul că toţi sînt instabili la temperaturi relativ joase (peste 40°C), cînd începe cedarea treptată de piridină. Rezultatele termogravimetrice obţinute sînt în bună concordanţă cu datele prevăzute în literatură [10]. Aşa cum reiese din termogramele prezentate, descompunerea combinaţiilor complexe de tipul $[Me^{II}Py_4](SCN)_2$ are loc conform schemei [11]:

$$[Me^{II}Py_4](SCN)_2\,(solid) \rightarrow [Me^{II}Py_2](SCN)_2\,(solid) \rightarrow$$
$$\rightarrow [Me^{II}Py](SCN)_2\,(solid) \rightarrow [MePy_{2/3}](SCN)_2\,(solid) \rightarrow$$
$$\rightarrow Me(SCN)_2\,(solid).$$

Nu în toate cazurile s-a putut pune în evidenţă fiecare fază intermediară, deoarece s-a lucrat cu o viteză de încălzire de 5°C/min, iar în obţinerea fazelor intermediare viteza de încălzire are o foarte mare importanţă, fapt semnalat în literatura de specialitate [11].

Deoarece la complecşii studiaţi pierderea unei molecule de piridină începe de la temperaturi relativ joase (30—40°C), solubilităţile lor au fost urmărite numai pînă la temperatura de 60°C.

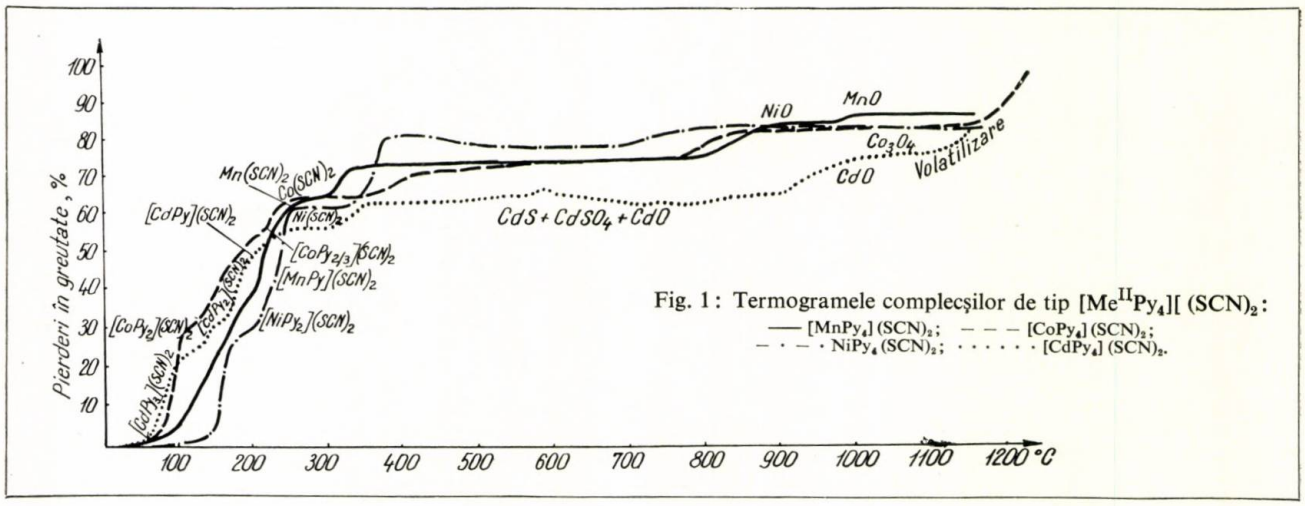


Fig. 1: Termogramele complecşilor de tip $[Me^{II}Py_4][(SCN)_2$:
—— $[MnPy_4](SCN)_2$; — — — $[CoPy_4](SCN)_2$;
— · — · $NiPy_4(SCN)_2$; · · · · · $[CdPy_4](SCN)_2$.

II. STUDIUL SOLUBILITĂŢII COMPLECŞILOR TETRAPIRIDINICI DE Mn, Co, Ni, Cd

Solubilităţile complecşilor: $[MnPy_4](SCN)_2$, $[CoPy_4](SCN)_2$, $[NiPy_4](SCN)_2$ $[CdPy_4](SCN)_2$ au fost determinate în instalaţia de tipul prezentat în figura 2.

În vasele de sticlă cu pereţi dubli s-au introdus: *a*—apă bidistilată; *b*—apă bidistilată şi tiocianat de amoniu; *c*—apă bidistilată şi piridină; *d*—apă bidistilată, tiocianat de amoniu şi piridină. Soluţiile au avut concentraţiile indicate în metoda de determinare a fiecărui cation.

În soluţiile termostatate, sub continuă agitare, după ce a fost atinsă temperatura stabilită, s-au introdus în exces complexul care se studiază. La anumite intervale de timp, pe la partea superioară a vaselor au fost scoase probe, prin absorbţie sub vid cu ajutorul dispozitivului filtrant prezentat în figura 3 în prealabil termostatat la o temperatură egală cu temperatura de lucru a soluţiilor care se recoltează.

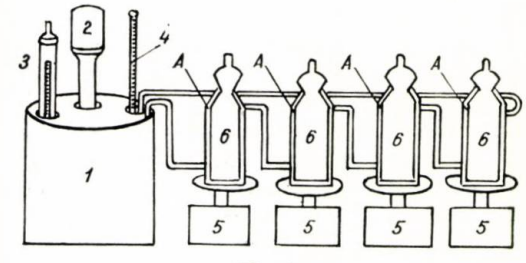


Fig. 2:
1 — ultratermostat; *2* — agitator rotativ; *3* — termometru vertex; *4* — termometru de control; *5* — agitatoare magnetice; *6* — vase de sticlă cu pereţii dubli pentru termostatarea soluţiilor studiate.

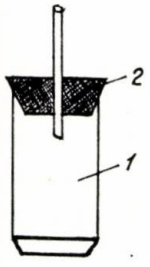


Fig. 3:
1 — placa filtrantă de porozitate G_3;
2 — dop de cauciuc.

Probele recoltate astfel au fost introduse în fiole de cîntărire tarate în prealabil, iar după aducere la temperatura ambiantă, recîntărite şi analizate pentru a li se determina cantitatea de complex conţinută.

Solubilităţile seriei de complecşi studiaţi au fost urmărite în mediile menţionate, şi anume cele de la *a*—*d*, la temperaturile de: 4, 25, 40 şi 60°C, timp de 34 ore.

A. **Solubilitatea în apă.** Solubilităţile în apă ale complecşilor de Mn, Co, Ni şi Cd, în funcţie de temperatură, sînt reprezentate în figura 4, iar solubilităţile acestora în funcţie de timp, la temperaturile amintite, sînt prezentate, respectiv, în tabelele 1, 5, 9, 13.

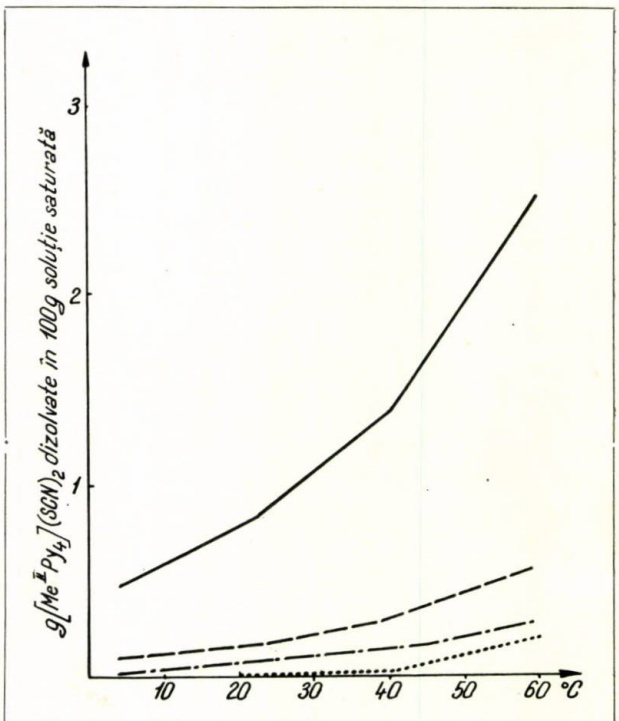


Fig. 4. Curbele de solubilitate ale complecşilor de tip $[Me^{II}Py_4](SCN)_2$, în apă, în funcţie de temperatură:
—— $[MnPy_4](SCN)_2$ (la 1 oră de la introducerea substanţei);
— — $[CoPy_4](SCN)_2$; — · — $(NiPy_4)(SCN)_2$;
· · · · $[CdPy_4](SCN_2)$.

Tabela 1

SOLUBILITATEA $[MnPy_4](SCN)_2$ ÎN APĂ

Temperatura, °C	g·$[MnPy_4](SCN)_2$ dizolvate în 100 g soluție saturată						
	1 h	3 h	5 h	10 h	24 h	34 h	Observații
4	0,8700	0,8920	0,8920	0,9000	0,9010	0,9050	
25	1,4082	1,4070	1,3990	1,3984	1,3950	1,3910	după 5 ore apare coloratia brun-deschis;
40	1,9900	1,9931	1,9950	2,0000	1,9990	1,9990	după 1 oră apare o slabă coloratie roz-brun;
60	3,2341	3,2440	3,2460	3,2700	3,3500	3,4200	coloratie brună de la început.

Tabela 2

SOLUBILITATEA $[MnPy_4](SCN)_2$ ÎN SOLUȚIE DE 20 g NH_4SCN/l

Temperatura, °C	g $[MnPy_4](SCN)_2$ disolvate în 100 g soluție saturată					
	1 h	3 h	5 h	10 h	24 h	34 h
4	0,4870	0,5180	0,5180	0,5220	0,5300	0,5400
25	0,9060	0,9110	0,9070	0,9090	0,9010	0,9010
40	1,3920	1,4010	1,4010	1,4110	1,4190	1,4230
60	2,5440	2,5600	2,5600	2,6000	2,6200	2,6400

Tabela 3

SOLUBILITATEA $[MnPy_4](SCN)_2$ ÎN SOLUȚIE DE 80 cm^3 Py/l

Temperatura, °C	g $[MnPy_4](SCN)_2$ dizolvate în 100 g soluție saturată						
	1 h	3 h	5 h	10 h	24 h	34 h	Observații
4	0,0490	0,0520	0,0540	0,0550	0,0510	0,0500	
25	0,1521	0,1490	0,1409	0,1282	0,1125	0,1062	culoare cafenie.
40	0,2950	0,2850	0,2660	0,2560	0,2400	0,2380	la ½h culoare cafenie
60	0,8780	0,8200	0,7900	0,7300	0,6800	0,6600	imediat brun

Tabela 4

SOLUBILITATEA $[MnPy_4](SCN)_2$ ÎN SOLUȚIE DE 20 g NH_4SCN + 80 cm^3 Py/l

Temperatura, °C	g $[MnPy_4](SCN)_2$ dizolvate în 100 g soluție saturată					
	1 h	3 h	5 h	10 h	24 h	34 h
4	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010	0,0010
25	0,0032	0,0019	0,0020	0,0020	0,0020	0,0020
40	0,0080	0,0080	0,0089	0,0089	0,0089	0,0090
60	0,0840	0,0850	0,0890	0,0900	0,0900	0,0900

Tabela 5

SOLUBILITATEA $[CoPy_4](SCN)_2$ ÎN APĂ

Temperatura, °C	g $[CoPy_4](SCN)_2$ dizolvate în 100 g soluție saturată					
	1 h	3 h	5 h	10 h	24 h	34 h
4	0,1673	0,1688	0,1690	0,1710	0,1710	0,1710
25	0,2921	0,2923	0,2943	0,2970	0,3000	0,3033
40	0,4362	0,4445	0,4467	0,4470	0,4546	0,4609
60	0,7468	0,7483	0,7613	0,7728	0,7744	0,7861

Tabela 6

SOLUBILITATEA $[CoPy_4](SCN)_2$ ÎN SOLUȚIE DE: 5 g NH_4SCN/l soluție.

Temperatura, °C	g $[CoPy_4](SCN)_2$ dizolvate în 100 g soluție saturată					
	1 h	3 h	5 h	10 h	24 h	34 h
4	0,0835	0,0843	0,0874	0,0888	0,0888	0,0900
25	0,1578	0,1670	0,1727	0,1732	0,1745	0,1760
40	0,2744	0,2928	0,2940	0,2971	0,3014	0,3014
60	0,5621	0,5631	0,5644	0,5671	0,5831	0,5881

Tabela 7

SOLUBILITATEA $[CoPy_4](SCN)_2$ ÎN SOLUȚIE DE: 7 cm^3 Py/l soluție

Temperatura °C,	g $[CoPy_4](SCN)_2$ dizolvate în 100 g soluție saturată					
	1 h	3 h	5 h	10 h	24 h	34 h
4	0,0123	0,0160	0,0160	0,0160	0,0160	0,0160
25	0,0515	0,0521	0,0521	0,0524	0,0554	0,0566
40	0,1200	0,1201	0,1209	0,1211	0,1220	0,1259
60	0,3191	0,3193	0,3198	0,3199	0,3200	0,3212

Tabela 8

SOLUBILITATEA $[CoPy_4](SCN)_2$ ÎN SOLUȚIE DE: 5 g NH_4SCN + 7 cm^3 Py/l soluție

Temperatura, °C	g $[CoPy_4](SCN)_2$ dizolvate în 100 g soluție saturată					
	1 h	3 h	5 h	10 h	24 h	24 h
4	0	0	0	0	0	0
25	0	0	0	0	0	0
40	0,0083	0,0085	0,0092	0,0094	0,0095	0,0095
60	0,0621	0,0655	0,0695	0,0707	0,0710	0,0715

Tabela 9

SOLUBILITATEA $[NiPy_4](SCN)_2$ ÎN APĂ

Temperatura, °C	g $[NiPy_4](SCN)_2$ în 100 g soluție saturată					
	1 h	3 h	5 h	10 h	24 h	34 h
4	0,0082	0,0084	0,0084	0,0084	0,0084	0,0084
25	0,1419	0,1420	0,1436	0,1450	0,1450	0,1450
40	0,2367	0,2386	0,2470	0,2470	0,2470	0,2470
60	0,4155	0,4200	0,4200	0,4200	0,4200	0,4200

Tabela 10

SOLUBILITATEA $[NiPy_4](SCN)_2$ ÎN SOLUȚIE DE: 4 g NH_4SCN/l soluție

Temperatura, °C	g $[NiPy_4](SCN)_2$ în 100 g soluție saturată					
	1 h	3 h	5 h	10 h	24 h	34 h
4	0,0039	0,0042	0,0042	0,0042	0,0042	0,0042
25	0,0815	0,0825	0,0825	0,0825	0,0825	0,0825
40	0,1347	0,1409	0,1436	0,1440	0,1440	0,1440
60	0,2790	0,2800	0,2800	0,2800	0,2800	0,2800

Tabela 11

SOLUBILITATEA $[NiPy_4](SCN)_2$ ÎN SOLUȚIE DE: 6 cm³ Py/l soluție

Temperatura, °C	g $[NiPy_4](SCN)_2$ în 100 g soluție saturată					
	1 h	3 h	5 h	10 h	24 h	34 h
4	0,0007	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008
25	0,0209	0,0212	0,0212	0,0212	0,0212	0,0212
40	0,0416	0,0426	0,0426	0,0426	0,0426	0,0426
60	0,1160	0,1160	0,1160	0,1160	0,1160	0,1160

Tabela 12

SOLUBILITATEA $[NiPy_4](SCN)_2$ ÎN SOLUȚIE DE: 4 g NH_4SCN + 6 cm³ Py/l soluție

Temperatura, °C	g $[NiPy_4](SCN)_2$ la 100 g soluție saturată					
	1 h	3 h	5 h	10 h	24 h	34 h
4	0	0	0	0	0	0
25	0	0	0	0	0	0
40	0	0	0	0	0	0
60	0,0085	0,0091	0,0091	0,0091	0,0091	0,0091

Tabela 13

SOLUBILITATEA $[CdPy_4](SCN)_2$ ÎN APĂ

Temperatura, °C	g $[CdPy_4](SCN)_2$ dizolvate în 100 g soluție saturată					
	1 h	3 h	5 h	10 h	24 h	34 h
4	0,0500	0,0500	0,0500	0,0500	0,0500	0,0500
25	0,1052	0,1150	0,1150	0,1150	0,1150	0,1150
40	0,1305	0,1363	0,1363	0,1363	0,1363	0,1363
60	0,3475	0,3497	0,3500	0,3580	0,3590	0,3600

Tabela 14

SOLUBILITATEA $[CdPy_4](SCN)_2$ ÎN SOLUȚIE DE: 3 g NH_4SCN/l soluție

Temperatura, °C	g $[CdPy_4](SCN)_2$ dizolvate în 100 g soluție saturată					
	1 h	3 h	5 h	10 h	24 h	34 h
4	0	0	0	0	0	0
25	0,0121	0,0142	0,0160	0,0165	0,0168	0,0170
40	0,0242	0,0253	0,0310	0,0300	0,0300	0,0300
60	0,1360	0,1441	0,1444	0,1530	0,1831	0,2270

Tabela 15

SOLUBILITATEA $[CdPy_4](SCN)_2$ ÎN SOLUȚIE DE: 5 cm³ Py/l soluție

Temperatura, °C	g $[CdPy_4](SCN)_2$ dizolvate în 100 g soluție saturată					
	1 h	3 h	5 h	10 h	24 h	34 h
4	0,0260	0,0260	0,0260	0,0260	0,0260	0,0260
25	0,0513	0,0530	0,0580	0,0600	0,0660	0,0660
40	0,1150	0,1155	0,1160	0,1160	0,1160	0,1160
60	0,2525	0,2583	0,2600	0,2680	0,2890	0,3512

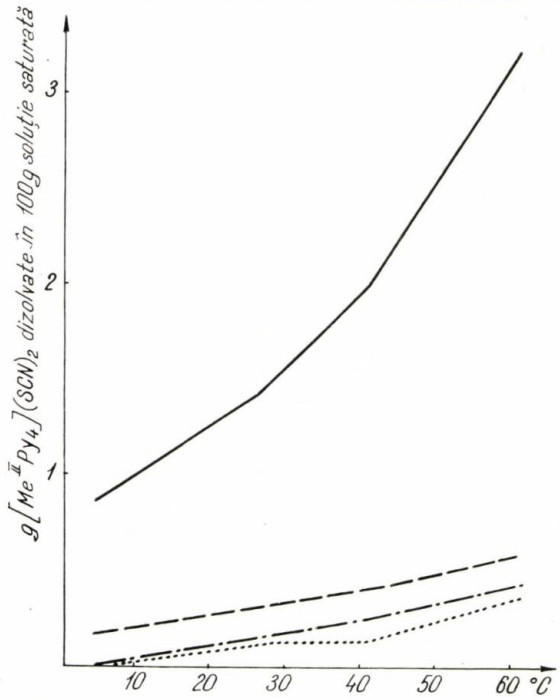


Fig. 5. Curbele de solubilitate ale complecșilor de tip $[Me^{II}Py_4](SCN)_2$ în soluție de NH_4SCN, în funcție de temperatură:

—— $[MnPy_4](SCN)_2$, (20 g/l NH_4SCN) la o oră de la introducerea substanței; — — $[Co\ Py_4](SCN)_2$, (5 g/l NH_4SCN — · — $[Ni\ Py_4](SCN)_2$ (4 g/l NH_4SCN); · · · · $[CdPy_4](SCN)_2$ (3 g/l NH_4SCN).

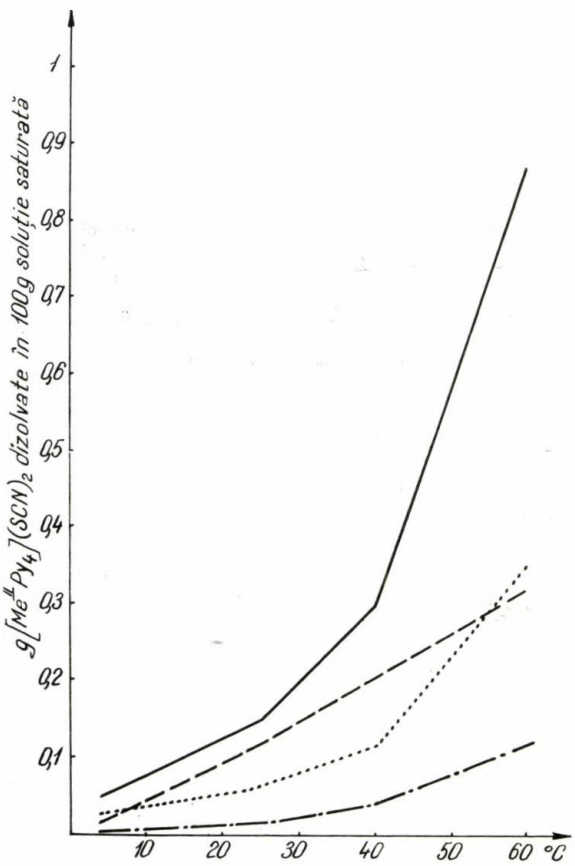


Fig. 6. Curbele de solubilitate ale complecșilor de tip $[Me^{II}Py_4](SCN)_2$; în soluție de pyridină, în funcție de temperatură:

—— $[Mn\ Py_4](SCN)$; 80 cm^3 Py/l (la o oră de la introducerea substanței; — — $[Co\ Py_4](SCN)_2$; 7 cm^3 Py/l; — · — $[Ni\ Py_4](SCN)_2$; 6 cm^3 Py/l); · · · · $[Cd\ Py_4](SCN)_2$; 5 cm^3 Py/l.

S-a remarcat faptul că la temperatura de 25°C pentru $[MnPy_4](SCN)_2$, soluția în apă începe să se coloreze în brun-deschis, după circa 5 ore; la 40°C colorația apare după o oră, iar la 60°C, colorația apare imediat și se intensifică o dată cu trecerea timpului, ceea ce demonstrează existența unor reacții secundare ale cationului. De aceea, curba de solubilitate a $[MnPy_4](SCN)_2$ este trasată pentru valorile obținute la intervalul de o oră de la introducerea substanței solide, considerate a fi cele mai aproape de realitate.

După cum reiese din tabela 5 după 10 ore se poate considera că solubilitatea tetrapiridinditiocianatului de cobalt ajunge la echilibru. De aceea, solubilitatea acestui complex în apă, în funcție de temperatură, este reprezentată cu aceste valori.

Cel mai solubil în apă, dintre cei patru complecși studiați, este $[MnPy_4](SCN)_2$. La toți complecșii se remarcă o creștere a solubilității o dată cu creșterea temperaturii, creștere îndeosebi accentuată la temperaturi mai mari de 40°C, aceasta fiind în deplină concordanță cu descompunerile lor termice, prezentate în figura 1.

B. **Solubilitatea în soluție de tiocianat de amoniu.** Concentrațiile soluțiilor de tiocianat, pentru cei patru complecși studiați, au fost următoarele:

pentru	$[MnPy_4](SCN)_2$	20 g NH_4SCN/l
	$[CoPy_4](SCN)_2$	5 g NH_4SCN/l
	$[NiPy_4](SCN)_2$	4 g NH_4SCN/l
	$[CdPy_4](SCN)_2$	3 g NH_4SCN/l

Acestea, pentru a respecta cantitatea de NH_4SCN din soluția de spălare a fiecărui cation, indicată de autori [1—4].

În tabelele 2, 6, 10 și 14 sînt prezentate solubilitățile complecșilor în soluțiile de tiocianat de amoniu, în funcție de timp, iar variația solubilităților în funcție de temperatură se poate vedea în figura 5.

Pentru tetrapiridinditiocianatul de mangan se remarcă și în soluția de tiocianat o colorație brună, care se intensifică o dată cu creșterea temperaturii și a timpului; de aceea, curba de solubilitate în funcție de temperatură (fig. 5) este trasată cu valorile obținute la o oră de la introducerea complexului în soluție.

Se constată o scădere accentuată a solubilității acestor complecși față de solubilitatea lor în apă, cauzată de efectul ionului comun $(SCN)^-$. Și în soluțiile cu tiocianat se remarcă creșterea solubilității o dată cu creșterea temperaturii; această creștere este net accentuată peste temperatura de 40°C.

C. **Solubilitatea în soluție de piridină.** Concentrațiile soluțiilor de piridină pentru cei patru complecși studiați, au fost următoarele:

pentru	$[MnPy_4](SCN)_2$	80 cm^3 Py/l
	$[CoPy_4](SCN)_2$	7 cm^3 Py/l
	$[NiPy_4](SCN)_2$	6 cm^3 Py/l
	$[CdPy_4](SCN)_2$	5 cm^3 Py/l

respectînd astfel cantitatea de piridină din soluția de spălare a fiecărui cation, indicată de autori [1—4].

Solubilitatea complecșilor de tip $[Me^{II}Py_4](SCN)_2$ în soluțiile de piridină, în funcție de temperatură, poate fi urmărită din tabelele 3, 7, 11, 15, după cum solubilitatea acestora în raport cu temperatura se poate analiza pe curbele trasate în figura 6.

Tabela 16

SOLUBILITATEA $[CdPy_4](SCN)_2$ ÎN SOLUȚIE DE: 3 g NH_4SCN + 5 cm^3 Py/l soluție

Temperatura, °C	g $[CdPy_4](SCN)_2$ dizolvate în 100 g soluție saturată					
	1 h	3 h	5 h	10 h	24 h	34 h
4	0	0	0	0	0	0
25	0	0	0	0	0	0
40	0,0069	0,0083	0,0095	0,0095	0,0095	0,0095
60	0,0161	0,0322	0,0340	0,0345	0,0380	0,0380

În ceea ce privește solubilitatea $[MnPy_4](SCN)_2$, se menționează că și în soluția cu piridină apare o coloratie brun-deschisă, cu atît mai rapid și mai intens cu cît crește temperatura.

Curba de solubilitate în funcție de temperatură (fig. 6) a fost trasată cu valorile obținute la o oră de la introducerea substanței solide.

Din studierea curbelor de solubilitate prezentate în figura 6 se constată că piridina are o influență mai accentuată asupra scăderii solubilității, decît SCN^- (efectul ionului care intră de un număr de ori mai mare în formarea complexului).

Și în cazul soluțiilor de piridină, creșterea solubilității este net marcată de creșterea temperaturii, inflexiunea importantă fiind la temperaturi de 40°C.

D. **Solubilitatea în soluție de tiocianat de amoniu și piridină.** Concentrațiile soluțiilor de tiocianat de amoniu și piridină, pentru complecșii studiați, au fost cele indicate de autori [1—4], pentru apele de spălare respective, adică:

pentru

$[MnPy_4](SCN)_2$ 20 g NH_4SCN + 80 cm^3 C_5H_5N/l

$[CoPy_4](SCN)_2$ 5 g NH_4SCN + 7 cm^3 C_5H_5N/l

$[NiPy_4](SCN)_2$ 4 g NH_4SCN + 6 cm^3 C_5H_5N/l

$[CdPy_4](SCN)_2$ 3 g NH_4SCN + 5 cm^3 C_5H_5N/l

În tabelele 4, 8, 12 și 16 sînt date solubilitățile celor patru complecși în soluțiile de tiocianat de amoniu și piridină, în funcție de diferitele temperaturi de lucru, iar în figura 7 se reprezintă curbele de solubilitate a acestor complecși în funcție de timp.

Din studierea curbelor de solubilitate, în soluțiile de tiocianat și piridină, se vede clar că efectul prezenței tiocianatului de amoniu și al piridinei scade solubilitatea acestora față de valorile înregistrate anterior.

Pentru complexul de cadmiu, solubilitatea este nulă pentru 4 și 25°C, același lucru constatîndu-se și în cazul complexului de nichel, cu remarca că fenomenul se observă și la 40°C. De asemenea, și în acest caz se constată o ușoară creștere a solubilității în funcție de temperatură.

Din punctul de vedere al solubilității, calculînd pentru temperatura de 25°C, cantitatea de Me^{II} solubilizată în 100 g soluție saturată în apă, se obțin următoarele valori:

Mn	Co	Ni	Cd
0,156 g	0,036 g	0,018 g	0,023 g

Cationii studiați în seria $[Me^{II}Py_4](SCN)_2$ se așază în ordinea descrescătoare a solubilității, astfel:

$$Mn > Co > Ni < Cd$$

Dacă se ține seamă de reciproca razelor ionice ale acestor patru cationi studiați:

Mn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cd^{2+}
1,25 Å	1,28 Å	1,28 Å	1,03 Å

se poate forma seria:

$$Mn < Co = Ni > Cd$$

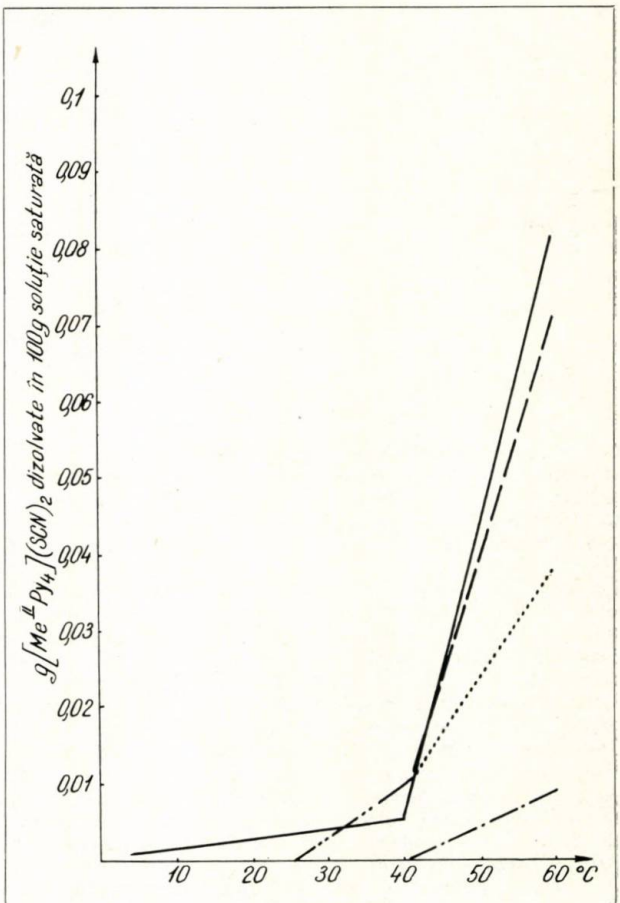


Fig. 7. Curbele de solubilitate ale complecșilor de tip $[Me^{II}Py_4](SCN)_2$ în soluție de NH_4SCN + Py, în funcție de temperatură:

—— $[MnPy_4](SCN)_2$; 20 g NH_4SCN + 80 cm^3 Py/l; la o oră de la introducerea substanței; — — $[CoPy_4](SCN)_2$; 5 g NH_4SCN + + 7 cm^3 Py/l; — · — $[NiPy_4](SCN)_2$; 4 g NH_4SCN + 6 cm^3Py/l; · · · · $[CdPy_4](SCN)_2$; 3 g NH_4SCN +5 cm^3Py/l.

în deplină concordanță cu seria descrescătoare a solubilităților considerate.

Aceeași ordine se remarcă dacă se urmărește în figura 1 stabilitatea termică pînă la 100°C a cationilor studiați:

$[MnPy_4](SCN)_2$ începe descompunerea la $t > 34°C$

$[CoPy_4](SCN)_2$ începe descompunerea la $t > 40°C$

$[NiPy_4](SCN)_2$ începe descompunerea la $t \approx 60°C$

$[CdPy_4](SCN)_2$ începe descompunerea la $t > 34°C$

Deci, în ordine descrescătoare a stabilității termice se constată

$$Mn > Co > Ni < Cd$$

Concluzii

Complecșii de tip $[Me^{II}Py_4](SCN)_2$, unde Me^{II} = = Mn, Co, Ni sau Cd, prezintă o mare asemănare din punctul de vedere al stabilității termice, ei începînd să se descompună prin eliminarea piridinei la temperaturi cuprinse între 34 și 60°C.

Complexul nichelului este cel mai stabil, atît din punctul de vedere al descompunerii termice, cît și din punctul de vedere al solubilității.

Este preferabil, ținînd seamă de datele obținute în studiul solubilității, ca în cazul determinării acestor cationi sub formă de complecși metal-piridinici să se folosească apele de spălare indicate de autori, răcite la aproximativ 4°C, iar uscarea precipitatelor să se facă la temperaturi mai mici de 30°C.

Bibliografie

1. Spacu, Gh. și Dick, J. Une nouvelle méthode rapide pour le dosage du manganese. Bul. Soc. St. Cluj, **IV**. 1929, p. 431.
2. Spacu, Gh. și Dick, J. Une nouvelle méthode pour le dosage du cobalt. Bul. Soc. St. Cluj, **III**, 1927, p. 415.
3. Spacu, Gh. și Dick, J. Une méthode rapide pour la determination du nickel. Bul. Soc. St. Cluj, **III**, 1927, p. 420.
4. Spacu, Gh. și Dick, J. Une nouvelle méthode rapide pour la determination du cadmium. Bul. Soc. St. Cluj. **IV**, 1928, p. 241.
5. Vernweg, G., În: Anal. Chem. **120**, 1940, p. 243.
6. Pribil, R. Complexonii în chimia analitică (trad. din lb. cehă) Ed. tehnică, București, 1961, p. 257.
7. Pribil, R. Complexonii în chimia analitică (trad. din lb. cehă) Ed. tehnică, 1961, p. 283, p. 282.
8. Pribil, R. Complexonii în chimia analitică (trad. din lb. cehă) Ed. tehnică, București, 1961, p. 255.
9. * * * Lange's Handbook of Chemistry. Ed. Handbook Publischers Inc. Sandusky, Ohio, 1944.
10. Duval, C. Inorganic Thermogravimetric analysis, Ed. Elsevier Publisching Company, 1963.
11. Murgulescu, I. G., Fătu. D., și Segal, E. În: J. Thermal Anal. **I**, 1969, p. 97.
12. Ripan, R. și Ceteanu, I. Chimia metalelor **II**, Ed. didactică și pedagogică, București, 1969, p. 743.
13. Brezeanu, M. și Spacu, P. Chimia combinațiilor complexe. Ed. didactică și pedagogică, București, 1969.

● ● ● ●

◇ ◇ ◇ RECENZIE ◇ ◇ ◇

GH. M. SALINGER: Kraftwerkschemie **(Chimia centralelor de forță)** ed. a 2-a prelucrată, V E B Deutscher Verlag für Grundstoff industrie, Leipzig 1971, 496, p. format 230×175 mm cuprinzînd 164 fig. și 66 tab.

Lucrarea lui Salinger „Chimia centralelor de forță" a fost elaborată astfel încît să poată fi utilizată ca manual didactic, cît și drept carte de specialitate, utilă pentru a fi consultată de cei care lucrează în producție, în special, de inginerii și maiștrii din centralele energetice. Materialul prezentat a fost repartizat, după importanța respectivă, astfel încît ponderea cea mai mare a fost atribuită chimiei apei (circa 60%), după care urmează chimia combustibililor (circa 30% și apoi lubrifianții (circa 20%).

În prima parte a lucrării „chimia combustibililor" autorul a căutat să prezinte, destul de concis, o serie de noțiuni fundamentale, ca, de exemplu, clasificarea combustibililor, formarea și repartizarea combustibililor fosili, caracterizarea combustibililor solizi, componentele combustibile, substanțele minerale din combustibilii solizi, umiditatea, conținutul de sulf, căldura de combustie, controlul chimic al gazelor de combustie, înnobilarea termomecanică a cărbunilor, înnobilarea termochimică a cărbunilor, combustibili gazoși. Materialul conține numeroase indicații și exemplificări practice, care împreună cu datele din cele 22 de tabele și reprezentările din cele 38 de figuri, permit nu numai o mai bună înțelegere a textului, ci formează o închegare între noțiunile teoretice și aspectele aplicative legate de chimia combustibililor.

Partea a doua a lucrării „Chimia apei" prezintă, în cea mai mare pondere, posibilitățile de tratare a apelor. Astfel, după ce sînt date unele indicații asupra caracterizării apelor naturale, ținînd cont, în esență de componente, sînt descrise metodele fizice cele mai uzuale pentru tratarea apelor, tratamentul termic (degazeificarea, floculare, limpezirea, filtrarea, dezuleierea), după care sînt prezentate metodele chimice aplicate în mod obișnuit (dedurizarea prin precipitare cu ajutorul schimbătorilor de ioni, dedurizarea totală, îndepărtarea fierului și a manganului etc.).

În finalul acestei părți se tratează probleme legate de apa și aburul în instalații producătoare de abur, turbine cu abur și instalații de termoficare, apa de răcire, coroziune și eroziunea în instalații care funcționează cu abur etc. Mergînd pe linia adoptată de a prezenta o îmbinare de noțiuni teoretice cu cît mai multe date legată de practică, autorul a îmbogățit textul cu descrieri tehnologice, tabele utile (37) și numeroase figuri și diagrame (106) sugestive.

Partea a treia a lucrării „Lubrifianți" se ocupă cu proveniența, prelucrarea și aplicarea lubrifianților, prezentarea caracteristicilor fizice și chimice ale uleiurilor, cu atragerea atenției asupra procesului de îmbătrînire și regenerării uleiului îmbătrînit.

În general procesele din centralele de forță sînt prezentate din punct de vedere diferit: tertotehnice, constructive, metodică de funcționare, economice.

Lucrarea se caracterizează prin sistematizarea și claritatea expunerii unui vast material. Se remarcă și discutarea judicioasă a unor date prezentate și respectarea, pe cît se poate de mult, a standardelor în vigoare. O bibliografie bogată (203 referințe) este publicată la sfîrșitul lucrării. O tablă de materii mai restrînsă se găsește tradusă în limba rusă și limba engleză.

T. Ionescu și L. Filipescu

STUDIUL ECHILIBRULUI ÎN SISTEMUL CUATERNAR $2K^+—2(C_2H_5)_3NH^+—SO_4^{2-}—2Cl^-—H_2O$.

În mediu neapos, bioxidul de sulf reacționează cu aminele și apa dînd sulfiți, produși ușor oxidabili, care trec în sulfați prin simpla barbotare a aerului în soluțiile care îi conțin [1—4]:

$$2\ RNH_2 + SO_2 + H_2O \rightleftarrows (RNH_3)_2SO_3 \qquad (1)$$

$$(RNH_3)_2SO_3 + 1/2\ O_2\ (aer) \rightleftarrows (RNH_3)_2SO_4 \qquad (2)$$

Sulfatul* reacționează cu clorurile alcaline în soluții apoase, rezultînd sulfații alcalini și clorura aminei respective [3, 6]:

$$(RNH_3)_2SO_4 + 2\ MCl \rightleftarrows M_2SO_4 + 2RNH_3 \cdot Cl \qquad (3)$$

Datorită solubilității mici a sulfaților alcalini în mediul de reacție, aceștia precipită, iar din apele-mame conținînd clorura rezultată, amina se regenerează și se recirculă.

Randamentele de precipitare a sulfaților (și, mai ales, ale sulfatului de potasiu) rămîn ridicate, indiferent de natura aminei utilizate. Din punctul de vedere al randamentelor de regenerare a aminelor, dau satisfacție numai aminele cu punct de fierbere mai mic de 100°C și, în special, izopropilamina [7] și trietilamina [7, 8].

Condițiile optime de realizare a unui proces ciclic de conversie a clorurii de potasiu în sulfat, utilizînd trietilamina ca transportor al ionilor SO_4^{2-}, pot fi stabilite pe baza datelor de echilibru în sistemul reciproc de săruri:

$$2\ KCl + [(C_2H_5)_3NH]_2\ SO_4 \rightleftarrows K_2SO_4 + 2\ (C_2H_5)_2NH \cdot Cl \qquad (4)$$

În această lucrare au fost determinate diagramele de echilibru în sistemul cuaternar $2K^+—2\ (C_2H_5)_3\ NH^+ — SO_4^{2-} — 2Cl^- — H_2O$, rezultat în urma reacției (4), la temperatura de 25 și 80°C. Pentru reprezentarea grafică a diagramelor de echilibru a fost adoptată metoda Le Châtelier-Jänacke [9, 10].

PARTEA EXPERIMENTALĂ

Pentru efectuarea determinărilor, reactivii KCl și K_2SO_4 au fost purificați prin triplă recristalizare. Clorura de trietilamoniu a fost preparată după metoda cunoscută [11], trecînd un curent de acid clorhidric gazos prin soluția de trietilamină în acetonă și uscînd produsul la 100°C. Sulfatul de trietilamoniu a fost preparat prin neutralizarea acidului sulfuric 70% cu trietilamină. Deoarece punctele din diagrama de echilibru, a căror determinare experimentală solicită sulfat de trietilamoniu anhidru*, nu prezintă importanță majoră, s-a renunțat la determinarea lor și, deci, la prepararea substanței anhidre. Modul de efectuare a determinărilor experimentale și analiza ionilor K^+, $(C_2H_5)_3NH^+$, Cl^-, au fost expuse în lucrarea [13]. Ionul SO_4^{2-} a fost determinat prin metoda gravimetrică. Compoziția soluțiilor a fost exprimată în eq/100 g apă sau % eq anioni + % eq cationi și moli apă/100 eq. sare (numărul apei M).

REZULTATE EXPERIMENTALE

1. Sistemul $K_2SO_4 — 2\ KCl — H_2O$. Valorile obținute (tabela 1 și fig. 1) sînt în concordanță cu cele indicate de alți autori [14, 15]. Compoziția ionică a soluțiilor eutonice e_1 rămîne aproape constantă la variația temperaturii.

2. Sistemul $2\ KCl — 2\ (C_2H_5)_3NH \cdot Cl — H_2O$. Sistemul a fost studiat la temperatura de 20 și 80°C [13]. Datele obținute la 25°C sînt trecute în tabela 2 și figura 2.

3. Sistemul $2\ (C_2H_5)_3\ NH \cdot Cl — [(C_2H_5)_3\ NH]_2\ SO_4 — H_2O$. La temperatura de 25 și 80°C sulfatul de trietilamoniu este miscibil cu apa în orice proporții. În acest caz, punctul eutonic e_3 reprezintă o soluție saturată de clorură de trietilamoniu în sulfat de trietilamoniu. Alura curbelor de saturare (tabela 3 și fig. 3) și faptul că în punctele eutonice e_3^{25} și e_3^{80} numărul apei M trebuie să fie egal cu zero indică o solubilitate foarte mică a clorurii în sulfat (practic nulă)**.

4. Sistemul $K_2SO_4 — [(C_2H_5)_3NH]_2SO_4 — H_2O$. Din motivele expuse la punctul 3, poziția eutonicelor e_4^{25} și e_4^{80} a fost aproximată din alura curbelor de saturare cu K_2SO_4 (tabela 4 și fig. 4). Ca și clorura de trietilamoniu, sulfatul de potasiu este practic insolubil în sulfat de trietilamoniu.

---

* Sulfații pot fi obținuți și prin reacția sulfaților de Ca, Mg, Fe etc. (elemente ai căror hidroxizi sînt insolubili în apă) cu aminele (mediu apos) [5].

* La temperatura ordinară, sulfatul de trietilamoniu anhidru este o substanță lichidă foarte higroscopică. Produsul pur se obține prin evaporarea soluțiilor apoase sub vid înaintat [12].

** S-a renunțat la determinarea solubilității clorurii de trietilamoniu în sulfat de trietilamoniu întrucît poziția punctelor e_3^{25} și e_3^{80} nu afectează sensibil configurația diagramelor de echilibru. Determinarea acestor puncte ar fi necesitat condiții speciale, date fiind dificultățile de obținere a sulfatului anhidru.

Tabela 1

Nr. probei	t [°C]	Compoziția soluției [eq/100 g apă]		M [moli apă / 100 eq sare]	d [g/cm³]	Faza solidă
		Cl^-	SO_4^{2-}			
110.1	25	0,0000	*0,1369	4056,6	1,087	K_2SO_4
111	25	0,0256	0,1178	3873,1	—	K_2SO_4
112	25	0,0553	0,1009	3555,2	—	K_2SO_4
113	25	0,0753	0,0915	3329,8	—	K_2SO_4
114	25	0,1142	0,0764	2915,2	—	K_2SO_4
115	25	0,1488	0,0634	2617,6	—	K_2SO_4
116	25	0,1696	0,0580	2440,0	—	K_2SO_4
117	25	0,2833	0,0355	1742,1	—	K_2SO_4
118	25	0,3346	0,0340	1618,0	—	K_2SO_4
119	25	0,4286	0,0202	1238,9	—	K_2SO_4
e_1^{25}	25	0,4708	0,0174	1137,0	1,190	$K_2SO_4 + KCl$
110.2	25	**0,4864	0,0000	1142,5	—	KCl
120.1	80	0,0000	*0,2479	2241,8	1,122	K_2SO_4
121	80	0,0213	0,2357	2161,0	—	K_2SO_4
122	80	0,0621	0,2128	2020,7	—	K_2SO_4
123	80	0,1200	0,1835	1829,1	—	K_2SO_4
124	80	0,1642	0,1603	1712,4	—	K_2SO_4
125	80	0,2089	0,1404	1590,7	—	K_2SO_4
126	80	0,3474	0,0907	1268,2	—	K_2SO_4
127	80	0,4765	0,0523	1040,2	—	K_2SO_4
128	80	0,6192	0,0305	855,5	—	K_2SO_4
e_1^{80}	80	0,6601	0,0244	811,5	1,227	$K_2SO_4 + KCl$
120.2	80	**0,6836	0,0000	812,6	1,214	KCl

* Sistemul $K_2SO_5-H_2O$ ** Sistemul $KCl-H_2O$ eq K^+ = eq Cl^- + eq SO_4^{2-}

Tabela 2

Nr. probei	t [°C]	Compoziția soluției [eq/100 g apă]		M [moli apă / 100 eq. sare]	d [g/cm³]	Faza solidă
		K^+	$(C_2H_5)_3NH^+$			
211	25	0,4426	0,0480	1130,0	—	KCl
212	25	0,3942	0,1067	1109,7	—	KCl
213	25	0,3046	0,1867	1075,1	—	KCl
214	25	0,2573	0,2800	1034,9	—	KCl
215	25	0,1804	0,4074	945,2	—	KCl
216	25	0,1163	0,5522	831,2	—	KCl
217	25	0,0962	0,6216	774,8	—	KCl
218	25	0,0716	0,7335	690,2	—	KCl
219	25	0,0595	0,8204	625,4	—	KCl
e_2^{25}	25	0,0425	0,9844	541,2	1,024	$KCl + (C_2H_5)_3 NH\cdot Cl$
210.3	25	0,0000	*1,0683	520,9	1,015	$(C_2H_5)_3 NH\cdot Cl$

* Sistemul $(C_2H_5)_3NH \cdot Cl-H_2O$ eq Cl^- = eq K^+ + eq $(C_2H_5)_3NH^+$

Tabela 3

Nr. probei	t [°C]	Compoziția soluției [eq/100 g]		M [moli apă / 100 eq sare]	d [g/cm³]	Faza solidă
		Cl^-	SO_4^{2-}			
311	25	1,0368	0,0158	528,7	—	$(C_2H_5)_3 NH\cdot Cl$
312	25	1,0130	0,0272	534,9	—	,,
313	25	0,9271	0,0775	553,2	—	,,
314	25	0,7793	0,2056	564,2	1,027	,,
315	25	0,5731	0,4462	545,5	1,046	,,
316	25	0,4333	0,6559	510,5	—	,,
317	25	0,1819	1,2877	378,5	1,089	,,
318	25	0,0966	2,1255	250,8	—	,,
321	80	1,4375	0,0361	377,8	—	,,
322	80	1,3983	0,0792	376,0	0,9886	,,
323	80	1,2746	0,2187	372,0	—	,,
324	80	1,0802	0,4625	360,1	—	,,
325	80	0,9447	0,6609	346,6	1,024	,,
326	80	0,6787	1,2045	295,1	1,042	,,
327	80	0,5920	1,6288	250,5	—	,,

eq $(C_2H_5)_3NH^+$ = eq Cl^- + eq·SO_4^{2-}

Tabela 4

Nr. probei	t [°C]	Compoziția soluției [eq. /100 g apă]		M [moli apă / 100 eq sare]	d [g/cm³]	Faza solidă
		K^+	$(C_2H_5)_3NH^+$			
411	25	0,1021	0,0160	4231,1	1,073	K_2SO_4
412	25	0,0944	0,0377	4202,3	1,061	K_2SO_4
413	25	0,0744	0,0698	3850,9	1,055	K_2SO_4
414	25	0,0625	0,0977	3464,9	—	K_2SO_4
415	25	0,0463	0,1673	2600,0	—	K_2SO_4
416	25	0,0397	0,1937	2380,8	1,050	K_3SO_4
417	25	0,0215	0,3194	1630,9	—	K_2SO_4
418	25	0,0075	0,5639	972,4	—	K_2SO_4
421	80	0,2137	0,0177	2400,2	—	K_2SO_4
422	80	0,1384	0,0865	2470,9	1,070	K_2SO_4
423	80	0,0848	0,1930	1999,5	1,048	K_2SO_2
424	80	0,0663	0,2602	1707,9	1,042	K_2SO_4
425	80	0,0406	0,3768	1331,4	1,040	K_2SO_4
426	80	0,0223	0,5732	932,7	—	K_2SO_4

eq SO_4^{2-} = eq K^+ + eq $(C_2H_5)_3NH^+$

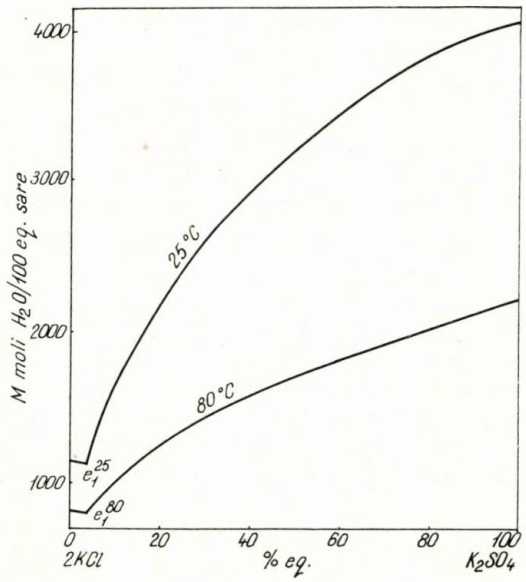


Fig. 1. Sistemul K_2SO_4—2 KCl—H_2O.

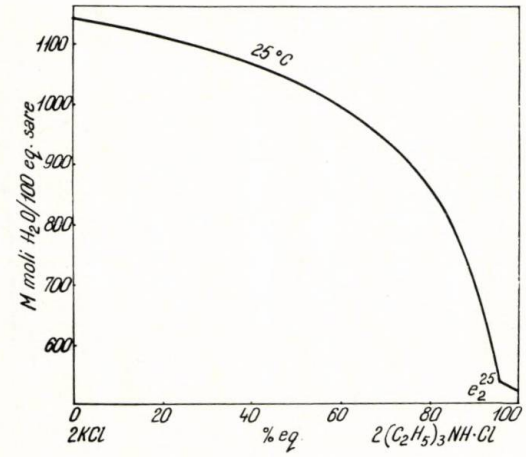


Fig. 2. Sistemul 2 KCl—2 $(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$—H_2O.

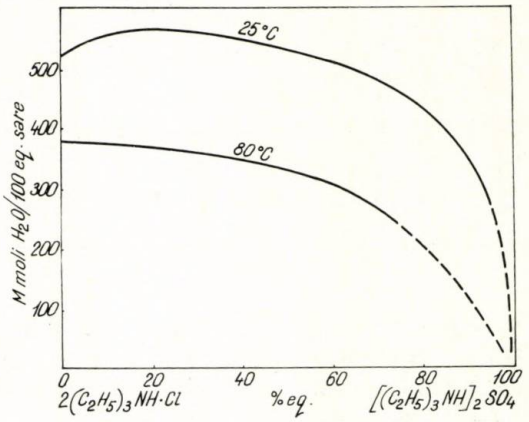


Fig. 3. Sistemul
2 $(C_2H_5)_3$ NH·Cl—$[(C_2H_5)_3NH]_2SO_4$—H_2O.

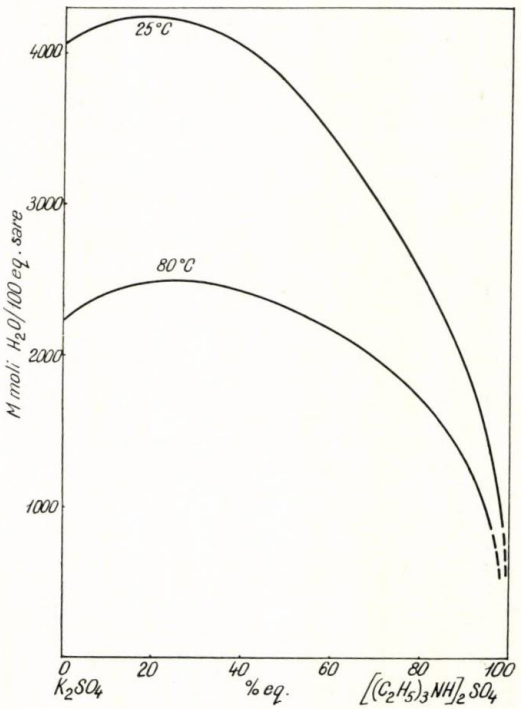


Fig. 4. Sistemul $[(C_2H_5)_3NH]_2SO_4$—K_2SO_4—H_2O.

Tabela 5

Nr. probei	t [°C]	Compoziția soluției [%eq]			M [moli apă / 100eq. sare]	d [g/cm³]	Faza solidă
		K^+	$(C_2H_5)_3NH^+$	SO_4^{2-}			
611	25	1,67	98,33	4,23	534,9	1,016	$K_2SO_4 + (C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
612	25	0,29	99,71	19,14	517,7	1,056	$K_2SO_4 + (C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
613	25	0,23	99,77	53,18	503,2	—	$K_2SO_4 + (C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
621	80	2,66	97,34	2,04	358,3	0,988	$K_2SO_4 + (C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
622	80	0,15	99,85	11,12	336,1	0,991	$K_2SO_4 + (C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
623	80	0,15	99,85	22,50	330,6	—	$K_2SO_4 + (C_2H_5)_3NH \cdot Cl$

Tabela 6

Nr. probei	t, [°C]	Compoziția soluției [%eq]			M [moli apă / 100 eq. sare]	d [g/cm³]	Faza solidă
		K^+	$(C_2H_5)_3NH^+$	SO_4^{2-}			
511	25	86,70	13,30	2,88	1119,9	—	$KCl + K_2SO_4$
512	25	66,95	33,05	2,84	1083,6	1,101	$KCl + K_2SO_4$
513	25	39,98	60,02	2,04	990,2	—	$KCl + K_2SO_4$
514	25	12,74	87,26	1,09	766,7	—	$KCl + K_2SO_4$
515	25	6,35	93,65	0,89	651,2	—	$KCl + K_2SO_4$
E_2^{25}	25	3,74	96,26	0,82	547,6	1,015	$KCl + K_2SO_4 + (C_2H_5)_3NH \cdot Cl$
521	80	93,38	6,62	3,20	801,0	—	$KCl + K_2SO_4$
522	80	56,17	43,83	1,95	728,7	1,077	$KCl + K_2SO_4$
523	80	38,58	61,42	1,58	675,2	—	$KCl + K_2SO_4$
524	80	13,35	86,65	1,30	533,2	—	$KCl + K_2SO_4$
E_2^{80}	80	3,30	96,70	1,19	360,3	0,988	$KCl + K_2SO_4 + (C_2H_5)_3NH \cdot Cl$

5. Sistemul $2\ K^+ - 2\ (C_2H_5)_3\ NH^+ - SO_4^{2-} - 2Cl^- - H_2O$. Poziția punctelor E_1 și E_2, în care sistemul cuaternar este univariant, a fost stabilită pe baza studiului solubilității în sistemele: $K_2SO_4 - 2\ (C_2H_5)_3\ NH \cdot Cl - [(C_2H_5)_3\ NH]_2\ SO_4 - H_2O$ (tabela 5) și $K_2SO_4 - 2KCl - 2\ (C_2H_5)_3\ NH \cdot Cl - H_2O$ (tabela 4). Sulfatul de trietilamoniu a fost considerat în mod fictiv una dintre fazele solide ale sistemului. De aceea cîmpul de cristalizare a acestei sări ar trebui să apară în diagramele de echilibru (fig. 5 și 6). Datorită solubilității foarte mici a sărurilor de potasiu și a clorurii de trietilamoniu în sulfat

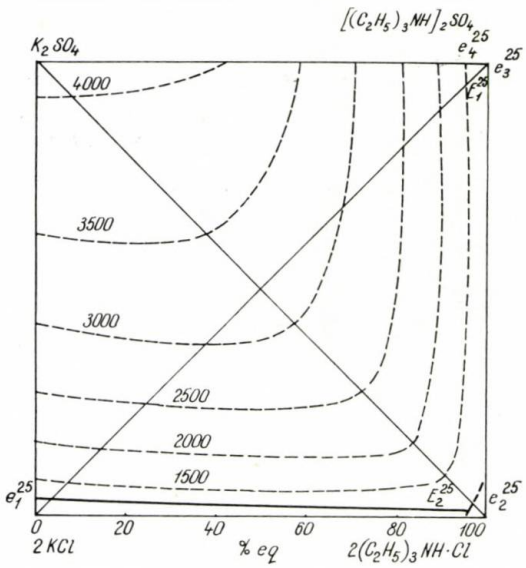


Fig. 5. Sistemul $2K^+ - 2(C_2H_5)_3NH^+ - SO_4^{2-} - 2Cl^- - H_2O$, la 25°C.

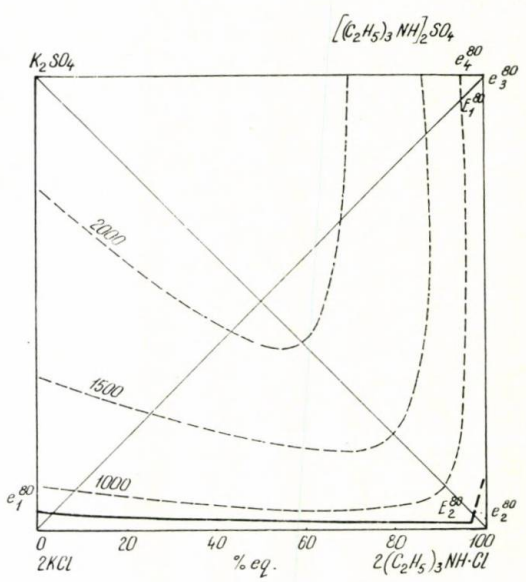


Fig. 6. Sistemul $2\ K^+ - 2\ (C_2H_5)_3NH^+ - SO_4^{2-} - 2Cl^- - H_2O$, la 80°C.

de trietilamoniu, punctele eutonice e_3, e_4 și E_1 se suprapun peste punctul figurativ al sulfatului de trietilamoniu. Astfel, în diagramele 5 și 6 nu figurează cîmpul de cristalizare a sulfatului de trietilamoniu.

Pe curbele E_2E_1 (fig. 5 și 6) conținutul în ioni K^+ scade rapid la creșteri mici ale concentrației ionilor SO_4^{2-}, fapt pentru care în diagramele 5 și 6 nu au mai fost figurate segmentele de-a lungul cărora concentrația ionilor K^+ scade sub 0,5%.

Pentru trasarea izohidrelor sistemului cuaternar au fost determinate suplimentar curbele de saturare cu clorură de trietilamoniu în sistemul K_2SO_4—2 $(C_2H_5)_3$ NH · Cl—H_2O (tabela 7 și fig. 7), iar în figura 8 a fost trasată diagrama apei de-a lungul curbelor e_1—E_2—E_1.

Tabela 7

Nr. probei	t, [°C]	Compoziția soluției [% eq Cl]	M [moli apă / 100 eq sare]	d [g/cm³]	Faza solidă
711	25	10,25	3979,1	1,080	K_2SO_4
712	25	24,65	3772,8	—	,,
713	25	59,92	2915,2	—	,,
714	25	70,13	2617,6	—	,,
715	25	88,85	1649,8	1,016	,,
716	25	90,78	1504,4	1,015	,,
717	25	95,50	1204,3	—	,,
721	80	12,63	2374,5	1,092	,,
722	80	25,73	2358,2	1,072	,,
723	80	39,92	2278,5	—	,,
724	80	42,96	2238,1	1,052	,,
725	80	61,14	1840,0	—	,,
726	80	74,91	1607,9	—	,,
727	80	84,08	1352,9	1,002	,,
728	80	91,32	935,7	—	,,

Concluzii

Studiul echilibrului în sistemul cuaternar $2K^+$ — — 2 $(C_2H_5)_3$ NH^+ — SO_4^{2-} — $2Cl^-$ — H_2O a arătat că sulfatul de potasiu și clorura de trietilamoniu formează „perechea stabilă" de săruri a sistemului reciproc. Din suprafața cîmpurilor de cristalizare cea mai mare parte revine cîmpului de cristalizare a sulfatului de potasiu (e_1—E_2—E_1—K_2SO_4). Poziția curbelor de echilibru și, deci, suprafața cîmpurilor de cristalizare a sărurilor se modifică foarte puțin în intervalul de temperatură 25—80°C.

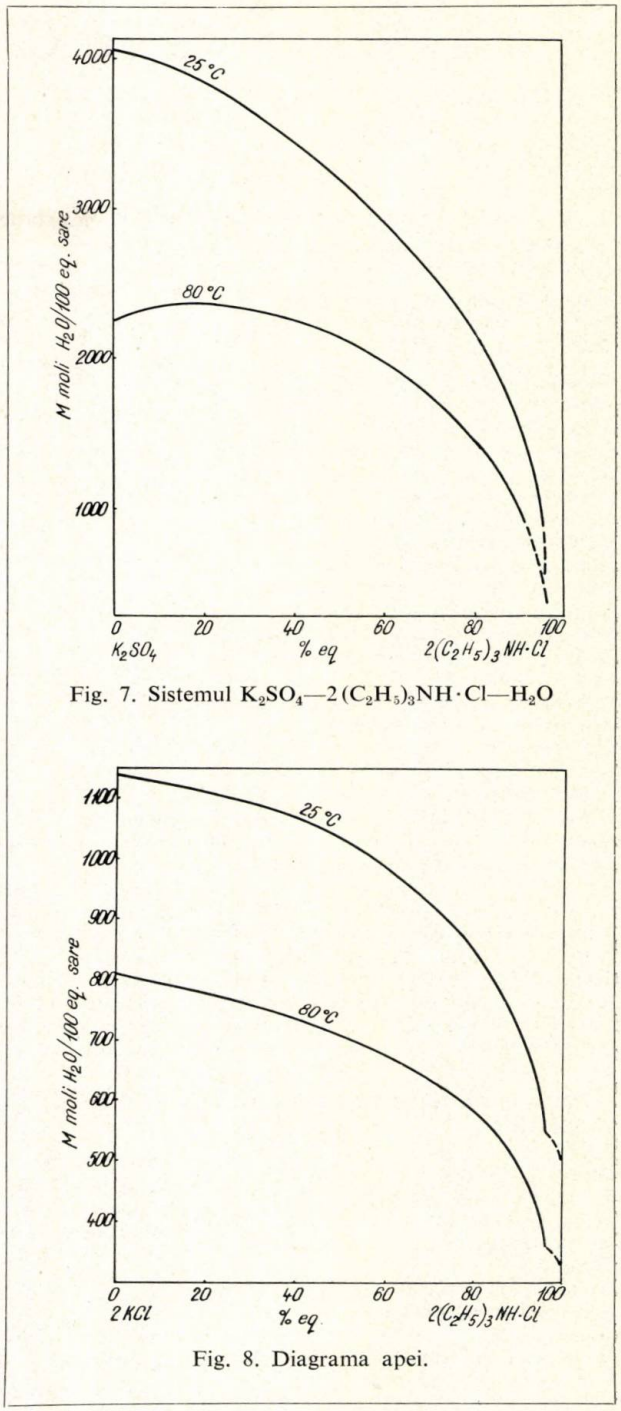


Fig. 7. Sistemul K_2SO_4—2 $(C_2H_5)_3NH \cdot Cl$—H_2O

Fig. 8. Diagrama apei.

Bibliografie

1. Every, R. L. și Grimsley, R. L. Brevet britanic 1161965, 20 aug. 1969.
2. Pincovschi, E. Tehnologia acidului sulfuric și a compușilor intermediari, Editura tehnică, București, 1967, p. 349.
3. Every, R. L., Grimsley, R. L. și Stanton, J. H. Brevet S.U.A. 3413086, noiemb. 1968.
4. Lafont, J. Brevet S.U.A., 2906603, aug. 1959.
5. * * * Société d'études chimique pour l'industrie et l'agriculture. Brevet britanic, 823337, noiemb. 1957.
6. Lafont, J. Brevet francez, 1128651, iul. 1955.
7. Jarzebowska, J. și Fredoowicz, S. În: Chemik **22**, 1969, p. 373.
8. Filipescu, L. În: Rev. de Chimie (București) **22**, 1971, p. 9.
9. Le Châtelier, H. În: Compt. rend **172**, 1921, p. 345.
10. Jänecke, E. În: Z. Angew. Chem. **20**, 1907, p. 1559.
11. Brock, M. J. și Hannum, M. J. În: Anal. Chem. **27**, 1955, p. 1374.
12. Lipovschi, A. A. și Kuzina, M. G., În: Zh. Neorg. Khim. **10**, 1965. p. 1572.
13. Filipescu, L. În: Rev. de Chimie (București) **22**, 1971, p. 533.
14. * * * Spravocinik po rastvorimosti solevîh sistem, Goshimzdat, Leningrad, **1**, 1953, p. 309.
15. Sheidell, A. Solubilities of inorganic an metal organic compounds, D. van. Nostrand Comp. Inc., New York, **1**, 1953, p. 830.

✧ ✧ ✧ CRONICĂ ✧ ✧ ✧

În zilele de 12—13 noiembrie 1971, la Combinatul chimic — Craiova, a avut loc Consfătuirea republicană cu tema:

„ASIGURAREA CU INSTALAȚII DE FRIG" — PRODUSE ÎN ȚARĂ — A UZINELOR CHIMICE".

Această consfătuire s-a ținut sub egida Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor și al Ministerului Industriei Chimice, reunind cercetători științifici, cadre didactice, proiectanți, executanți și beneficiari din toate sectoarele economiei naționale care lucrează în domeniul frigotehnic. Aceștia sînt permanent preocupați de asigurarea de utilaje și instalații frigorifice pe cît posibil din țară, în soluții optime la nivelul mondial.

În cadrul simpozionului s-au ținut conferințe și referate de specialitate, arătîndu-se realizări din țară și rezultatele obținute în cercetare, proiectare și în învățămînt în acest domeniu.

Din prezentarea referatelor și a discuțiilor a rezultat o serie întreagă de recomandări privind realizarea în țară, în continuare, a instalațiilor frigorifice și condițiile de colaborare dintre diverse institute de cercetări și proiectări din țară în această problemă.

În cadrul acestei consfătuiri s-au vizitat și unele obiective frigotehnice din Craiova, pentru a se face un schimb de experiență între diferite departamente ale economiei naționale care au instalații frigorifere industriale cu compresie, absorbție, ejecție.

CONFERINȚA DE INDUSTRIA SILICAȚILOR

Între 4 și 8 iunie 1973 va avea loc la Budapesta (R. P. Ungară) a XI-a Conferință de industria silicaților, organizată de Societatea științifică de industria silicaților.

Ca teme ale conferinței sînt prevăzute:

— însemnătatea limitelor de faze în procesele din industria silicaților și în dezvoltarea proprietăților produselor;
— procedee în industria silicaților, cu speciale indicații cu privire la automatizare;
— materii prime speciale (oxizi, carboni, nitruri, mică sintetică, azbest etc.).

Lucrările se vor desfășura pe următoarele secții:

— sticlă;
— materiale rezistente la foc;
— ciment;
— ceramică brută și materiale termoizolante;
— piatră și pietriș;
— ceramică fină.

Informații: SILICONE, 1973, Szilikatipari Tudományos Egyesület, Budapest, V. c/o. 240.

EXPOZIȚIE INTERNAȚIONALĂ DE MATERIALE PLASTICE

Între 20 și 29 iunie 1973 va avea loc la Olympia, Londra (Anglia) expoziția internațională de materiale plastice INTERPLAST '73 care va prezenta interes nu numai pentru producătorii și prelucrătorii de materiale plastice ci și pentru ingineri constructori și arhitecți, pentru industria de automobile, industria constructoare de mașini, industria electronică etc.

Simpozion IUPAC cu privire la chimia în evoluție și sistematici

Simpozionul internațional cu privire la chimia în evoluție și sistematici va avea loc între 3 și 8 iulie 1972 la Strassbourg (Franța).

Simpozionul va cuprinde zece conferințe plenare cu teme referitoare la:

— chimia raselor geografice;
— aspecte comparative ale evoluției biosintezei;
— evoluția moleculară;
— chimia fosilelor etc.

Informații: dr. J. B. Harborne, secretary "Chemistry in Evolution", IUPAC Sympozium, Phytochemical Unit, Botany Department, The University, Reading RG_1 5 AQ, U.K.

CONSFĂTUIRE INTERNAȚIONALĂ CU PRIVIRE LA MATERIALE PLASTICE EXPANDATE

În zilele de 4—5 mai 1972 va avea loc la Bad Dürkheim (R. F. a Germaniei) a 2-a Consfătuire internațională cu privire la materiale plastice expandate, la care se vor prezenta lucrări referitoare la:

— tendințe de dezvoltare la formarea corpurilor din expandate de structură;
— chimia materialelor plastice expandate;
— cercetarea materialelor plastice expandate;
— mașini pentru obținerea și prelucrarea materialelor plastice expandate;
— materiale plastice expandate în industria ambalajelor;
— materiale plastice expandate în agricultură și silvicultură;
— materiale plastice expandate în industria mobilelor;
— materiale plastice expandate pentru izolație termică etc.

SIMPOZION INTERNAȚIONAL CU PRIVIRE LA CHIMIA HIDRAȚILOR DE CARBON

În august 1972 va avea loc la Madison, Wisconsin (S.U.A.) al 5-lea Simpozion internațional cu privire la chimia hidraților de carbon, al cărui program se va desfășura în cinci secții:

— organică fizică;
— biochimie;
— celuloză;
— hidrați de carbon industriali;
— sinteze organice și mecanisme.

Pentru informații: Prof. Laurens Anderson, Dept. of Biochemistry, University of Wisconsin, Madison, Wis., 53706, U.S.A.

SIMPOZION INTERNAȚIONAL CU PRIVIRE LA ANALITICA BIOCHIMICĂ

Simpozionul internațional „Biochemische Analytik 72" (Analitica biochimică '72) va avea loc la München (R. F. a Germaniei) între 25 și 28 aprilie 1972. Ca teme sînt prevăzute:

— Spectroscopia de microunde;
— Procedee de măsurare pentru reacții chimice rapide;
— Dicroism circular și dispersia optică rotatorie;
— Spectroscopie de efect Mössbauer;
— Spectroscopie Raman;
— Electrozi selectivi pentru ioni;
— Cromatografia de gaze, și în combinație cu alte procedee;
— Identificarea unor medicamente și a metaboliților lor;
— Determinarea de pesticide.

● ● ●

I. A. Atanasiu, Maria Bălescu-Neață

CONTRIBUȚII LA OXIDAREA IONULUI FEROS PE ANOZI DE GRAFIT

Electrozii de grafit au fost puțin folosiți pentru studierea reacțiilor de oxido-reducere, iar datele de literatură sînt destul de sumare [1—6].

Se știe că pentru studiul reacțiilor de oxido-reducere se folosesc electrozi inerți, de regulă metale din grupa platinei [7—9], iar mai recent, metale pasive pentru mediul în care se lucrează [10—12].

Dificultatea esențială în ceea ce privește folosirea grafitului constă în faptul că el se poate distruge sub acțiunea gazelor degajate pe electrod, în speță acțiunea oxigenului degajat pe anod. Un alt dezavantaj al acestui electrod îl constituie faptul că, datorită porozității, nu se poate cunoaște densitatea de curent reală aplicată electrodului, care de altfel se mai poate modifica și în timpul lucrului, ca urmare a variației suprafeței, prin distrugerea electrodului sub acțiunea gazelor anodice.

În lucrarea de față s-a urmărit influența cîtorva parametri de lucru asupra procesului de oxidare a ionului feros la ion feric în mediu de acid sulfuric. Parametrii care s-au variat au fost următorii: concentrația ionului feros, concentrația acidului sulfuric și regimul de variație a potențialului în timp.

Metoda de lucru

Determinările au fost efectuate într-o celulă de sticlă Jena, cu separarea spațiilor catodic și anodic, prevăzută cu sistem de barbotare pentru azot (fig. 1). Măsurătorile s-au efectuat după barbotarea timp de o oră a azotului purificat prin celulă.

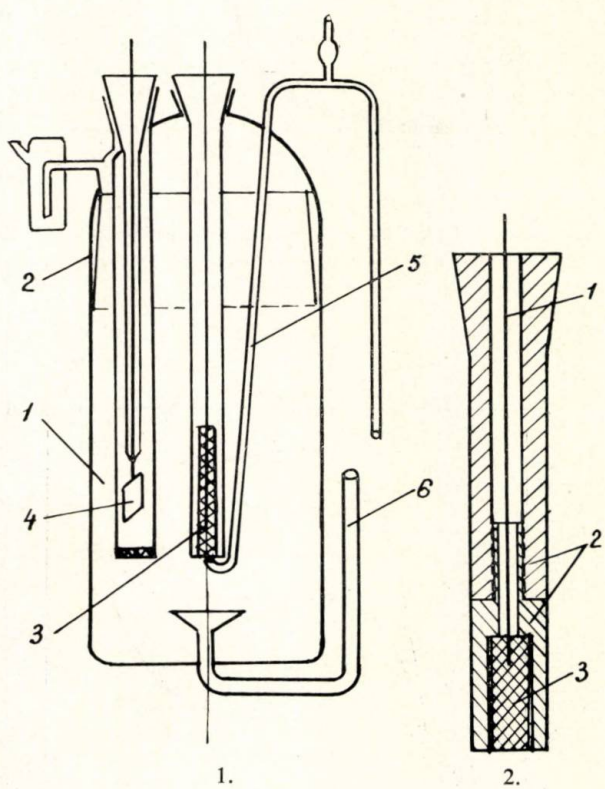
Drept catod s-a folosit o plăcuță din platină lucioasă, cu suprafața de 1 cm^2, iar ca anod, un cilindru din grafit spectral, cu secțiunea de 0,8 cm^2, secțiune care a constituit chiar suprafața de lucru. Electrodul a fost lustruit cu hîrtie șmirghel foarte fină (SP 18); menținerea constantă a suprafeței în timpul lucrului a fost asigurată de faptul că procesul de oxidare a Fe^{2+} are loc înaintea degajării oxigenului și, deci, a fost exclusă posibilitatea distrugerii electrodului sub acțiunea acestuia.

Fixarea electrodului s-a efectuat prin presare într-un suport cilindric din teflon (fig. 2). Contactul electric la electrodul de lucru s-a realizat cu ajutorul unei tije din fier, al cărei capăt argintat s-a înșurubat în electrod.

Pretratarea electrodului s-a făcut prin fierbere repetată în HCl concentrat pînă la completa decolorare a acestuia, după care a urmat fierberea repetată în apă bidistilată, pînă la dispariția ionului Cl^-. Electrozii au fost păstrați în apă bidistilată. Trasarea fiecărei curbe de polarizare s-a efectuat pe electrozi diferiți, pretratați, însă, în același mod.

Repetarea curbelor s-a făcut pe același electrod, în cazul în care nu s-a ajuns la degajarea oxigenului. Temperatura de lucru a fost de 23°C.

S-au trasat curbe de polarizare, curent-potențial, în regim potențiostatic, cu variația potențialului în trepte de 40 mV; curentul a fost citit la intervale de 0,5; 1; 2 min de la fixarea potențialului. Măsurătorile s-au efectuat cu ajutorul unui potențiostat tip PS 2. Ca electrod de comparație s-a folosit electrodul de calomel saturat.



1. 2.

Fig. 1. Construcția celulei de electroliză:
1 — corpul celulei; *2* — capacul celulei; *3* — electrodul lucru; *4* — contraelectrod (Pt); *5* — sifon electrolitic; *6* — barbotare azot.

Fig. 2. Prinderea electrodului de lucru:
1 — tijă de fier (contact electric); *2* — corpuri filetate din teflon; *3* — cilindru din grafit (electrod de lucru).

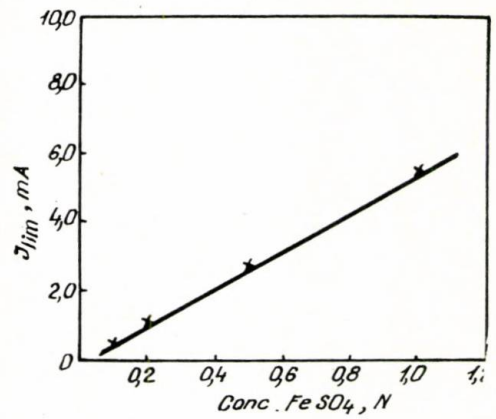


Fig. 3. Variația curentului-limită cu concentrația ionului feros.

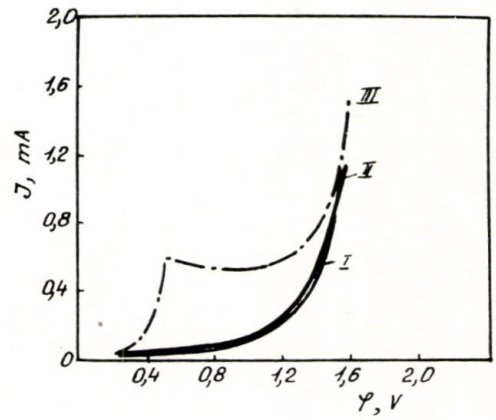


Fig. 4. Curbe de polarizare pentru soluțiile:
I – 1; *II* – 2; *III* – 3 (tabela 1). Timp de înregistrare: 1'.

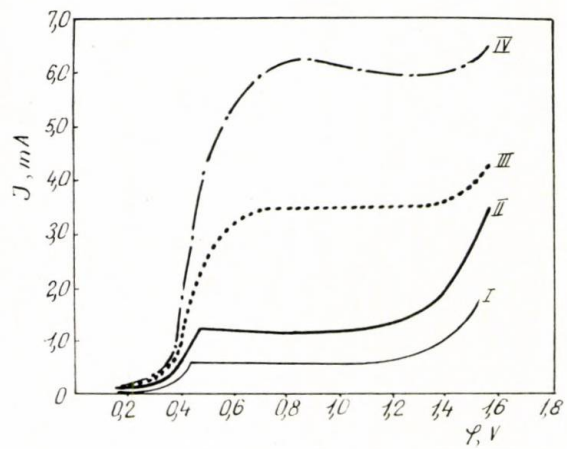


Fig. 5. Curbe de polarizare la diferite concentrații ale Fe^{2+}:
I – 5; *II* – 6; *III* – 7; *IV* – 8 (tabela 1). Timp de înregistrare 30 s.

Pentru prepararea soluțiilor s-au utilizat substanțe p.a. Concentrațiile soluțiilor au variat în intervalele: pentru H_2SO_4: 0,01 N — 1 N și pentru $FeSO_4$: 0,01 N — 3 N (tabela 1).

Tabela 1

Soluția	H_2SO_4, N	$FeSO_4$, N	Soluția	H_2SO_4, N	$FeSO_4$, N
1	0,01	—	10	0,2	0,2
2	0,01	0,01	11	0,4	—
3	0,01	0,1	12	0,4	0,4
4	0,1	—	13	0,5	—
5	0,1	0,1	14	0,5	0,5
6	0,1	0,2	15	1,0	—
7	0,1	0,5	16	1,0	0,5
8	0,1	1,0	17	1,0	1,0
9	0,2	—	18	1,0	2,0
			19	1,0	3,0

Curbele de polarizare s-au reprezentat atît în coordonate directe curent-potențial, cît și în coordonate semilogaritmice, φ — log I.

S-a urmărit influența parametrilor amintiți (concentrația H_2SO_4, concentrația $FeSO_4$, regimul de variație a potențialului) asupra formei curbelor de polarizare, asupra potențialului de oxidare a ionului feros la ionul feric și asupra curentului-limită al reacției de oxidare studiate.

Trasarea curbelor în coordonate semilogaritmice a permis calcularea pantei Tafel, $b = \frac{\Delta \varphi}{\Delta \log I}$.

S-au reprezentat, de asemenea, curbe privind variația curentului-limită cu concentrația ionului feros, la potențial constant (fig. 3).

Rezultate experimentale

Studierea rezultatelor experimentale arată că procesul de oxidare, $Fe^{2} \rightarrow Fe^{3} + e$, are loc la un potențial mult mai puțin electropozitiv decît degajarea oxigenului, iar diferențierea celor două procese pe curbele de polarizare este foarte clară.

Metoda folosită nu a permis diferențierea procesului de oxidare, $Fe^{2+} \rightarrow Fr^{3+} + e$, decît la concentrații ale $Fe^{2+} > 0{,}01$ N. La concentrații mai mici decît această valoare nu s-a reușit să se distingă, prin metoda folosită, pe curbele φ — I, palierul caracteristic curentului-limită al reacției de oxidare a Fe^{2+}, ceea ce înseamnă că acesta s-a suprapus peste curentul dat de oxigenul adsorbit (curent rezidual) (fig. 4). La concentrații $Fe^{2+} > 0{,}01$ N, reacția de oxidare $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$ are loc la potențiale de circa 600 mV (e.n.h.), iar descărcarea oxigenului la peste 1600 mV (e.n.h.), indiferent de parametrii la care se lucrează.

Curentul-limită observat pe curbele φ — I crește proporțional cu concentrația Fe^{2+} (fig. 5), iar pentru aceeași concentrație a Fe^{2+} crește cu creșterea concentrației H_2SO_4.

Regimul de variație a potențialului în timp influențează, de asemenea, asupra curentului-limită, observîndu-se o creștere a acestuia cu scăderea timpului de variație.

Reprezentarea în coordonate semilogaritmice, φ — log I, duce la obținerea unei pante b = 120 mV, indiferent de concentrația Fe^{2+}, a H_2SO_4 sau de regimul de variație a potențialului (fig. 6).

Urmărirea, în absența polarizării, a variației în timp a potențialului electrodului de grafit în soluții de H_2SO_4 sau $H_2SO_4 + FeSO_4$ arată că acesta se stabilizează foarte greu (uneori în 5—6 ore). Forma curbelor de polarizare obținute pe acești electrozi nu este, însă, influențată de potențialul de la care se pornește la ridicarea acestora. Reproductibilitatea curbelor a fost bună.

Concluzii

1. Reacția de oxidare $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3} + e$ pe electrodul de grafit, în soluții sulfurice, are loc la potențiale mult mai puțin electropozitive decît potențialul de degajare a oxigenului. Deci, electrodul de grafit funcționează ca inert pentru sistemul Fe^{2+}/Fe^{3+}.

2. Din alura curbelor de polarizare (creșterea rapidă a curentului la atingerea potențialului de oxidare a reacției $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$) se deduce că și pe grafit reacția aceasta este o reacție de electrod, al cărei transfer de sarcină are loc cu viteză mare.

Valoarea pantei, $b = 120$ mV, corespunde transferului unui singur electrod: $b = \frac{2,3\,RT}{\alpha\, zF}$ ($\alpha = 0,5$, $z = 1$).

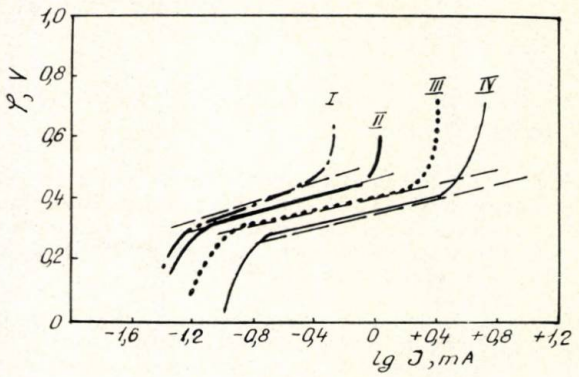
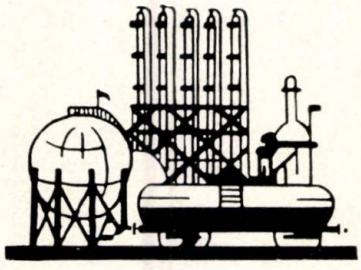


Fig. 6. Pante Tafel pentru soluțiile:
I — 5; *II* — 6; *III* — 7; *IV* — 8 (tabela 1). Timp de înregistrare 1 min.

Bibliografie

1. Flissky, M. M. În: Electrohimia, **3**, nr. 6, 1967, p. 770.
2. Drossbach, P. În: Electrochim. Acta, **11**, nr. 6, 1966, p. 667, 679, 687.
3. Geissler, W. și Landsberg, R. În: Z. Chem., nr. 1, 1961, p. 308.
4. Scorohod, G. A. și Necrasevici, L. E. În: Chim. Prom. nr. 7, 1959, p. 639.
5. Vaalev, L. E. În: Electrochem. Technolog., nr. 5, 1967, p. 170.
6. Lerner H. și Austin, L. G. În: J. Electrochem. Soc., **6**, 1965, p. 636.
7. Vetter, K. J. Elektrochemische Kinetik, Springer Verlag, Berlin, 1961.
8. Shuldiner, S. și Presbrey, C. A. În: J. Electrochem. Soc., nr. 4, 1964, p. 45.
9. Zaharov, V. A. și Songhina, O. A. În: J. Fiz. Him., **38**, nr. 3, 1964, p. 767.
10. Macrides, A. C. În: J. Electrochem. Soc., **111**, nr. 4, 1964, p. 392, 400.
11. Plescov, J. V. În: J. Fiz. Him. **35**, 1961, p. 2 540.



ŞTIRI DIN ÎNTREPRINDERILE INDUSTRIEI CHIMICE

NOI LUCRĂRI DE DEZVOLTARE A FABRICII DE ANTIBIOTICE — IAŞI

În anul 1971, Fabrica de antibiotice din Iaşi a asimilat 12 produse noi, printre care se numără peniciline de semisinteză şi derivaţi de antibiotice. Fabrica din Iaşi produce astăzi aproape 100 de sortimente de medicamente, antibiotice şi alte produse, ca biostimulatori şi vitamine.

Aici se execută în prezent lucrări pentru dezvoltarea sectorului de biostimulatori obţinuţi prin biosinteză şi destinaţi creşterii animalelor. Se vor produce Bevitex, Tetraxin şi Lizină, folosite în zootehnie, pentru creşterea producţiei de carne, lapte şi ouă. O dată cu intrarea în funcţiune a acestei etape, producţia de biostimulatori a uzinei va creşte de circa trei ori.

INVENŢII ROMÂNEŞTI MEDALIATE LA VIENA

Toate invenţiile prezentate de Combinatul chimic din Făgăraş la Salonul internaţional de invenţii de la Viena au obţinut medalii de aur şi de argint.

Prima invenţie, distinsă cu medalie de aur, se intitulează „Procedeu şi instalaţie de reglare automată a neutralizatorului, utilizat la fabricarea azotatului de amoniu" şi aparţine unui colectiv condus de inginer Aurel Oniţă. Invenţia prezintă o mare valoare practică, în sensul că a contribuit într-o însemnată măsură la obţinerea unui sortiment de azotat de amoniu de o înaltă calitate şi competitivitate. În acelaşi timp, valoarea economiilor într-un an se ridică la 4 mil. lei.

Cea de-a doua invenţie, căreia i s-a acordat tot medalia de aur, aparţine ing. M. Leancu şi maistrului Luca Lazăr. Aparatul de uscare în strat fluidizat „Uscătorul vertical cu cuvă demontabilă" asigură o uscare rapidă a materialelor plastice şi a altor substanţe cu umiditate ridicată.

Alte două invenţii au obţinut medalia de argint.

DIVERSIFICAREA PRODUCŢIEI DE CERNELURI

Uzina Policolor — Bucureşti produce o gamă largă de cerneluri poligrafice şi cerneluri pentru ambalaje. Printre principalele produse se numără: cerneala Tipo, pentru tipar înalt, destinată tipăririi cărţilor şcolare, albumelor de artă, ilustraţiilor; cerneluri negre şi colorate pentru rotativă; cernelurile pentru ofset destinate lucrărilor pastel, reproducător de artă; cernelurile Lito, care se aplică pe metal, în industria alimentară şi cea de jucării. În acelaşi timp s-a trecut la producerea cernelurilor rotoheliografice, monocrome şi policrome, introducîndu-se în fabricaţie şi cerneluri flexografice care se aplică pe suporţi neabsorbanţi, precum şi cerneluri serigrafice destinate imprimării scalelor de radio, fiolelor în industria de medicamente etc. Toate aceste produse se caracterizează prin calitatea lor deosebită, datorită specializării tehnologiilor de fabricaţie şi stabilităţii proprietăţilor pe care le au.

Recent, în uzină a fost introdus sistemul polimix pentru cernelurile Tipo şi Ofset, prin care se realizează 10 culori de bază, plus o nuanţă de negru şi două de alb, prin combinarea cărora se obţine o gamă de 600 de nuanţe. Aceasta a îmbunătăţit considerabil calitatea produselor, inclusiv a lucrărilor realizate în tipografii.

În prezent se studiază obţinerea unor cerneluri pentru condensatoare de cerneluri pentru lăcuit în interior ambalajele destinate industriei alimentare, cerneluri pentru saci din material plastic etc.

SE DEZVOLTĂ PLATFORMA INDUSTRIALĂ PETROCHIMICĂ — PITEŞTI

Pe platforma industrială a oraşului Piteşti continuă lucrările de construcţie şi montaj pentru dezvoltarea industriei petrochimice şi de prelucrare a ţiţeiului. Din cele 28 de fabrici şi instalaţii care trebuie să intre în funcţiune pînă în 1975, un număr de 12 obiective se află în diferite stadii de execuţie. Noile obiective vor spori actuala capacitate anuală de prelucrare a rafinăriei. Noile instalaţii din cadrul complexului de piroliză vor contribui la triplarea capacităţii anuale a producţiei de etilenă de care dispune în prezent Combinatul chimic. De asemenea, va spori cu încă 50% capacitatea anuală a fabricii de polietilenă de joasă presiune.

NOI CAPACITĂŢI DE PRODUCŢIE LA OCNA MUREŞ

Una dintre cele mai vechi întreprinderi industriale din ţară, Uzina de produse sodice din Ocna Mureş cunoaşte o dezvoltare continuă. Comparativ cu anul 1948, producţia de carbonat de sodiu brut a crescut în 1971 de aproape 10 ori.

Aici a intrat în funcţiune o nouă capacitate de producţie de carbonat de sodiu brut. Uzina livrează pentru consumul intern şi pentru export cantităţi sporite de sodă calcinată, sodă caustică, bicarbonat de sodiu, silicat de sodiu şi alte produse.

SE DEZVOLTĂ COMBINATUL CHIMIC — CRAIOVA

Producţia de îngrăşăminte chimice a României urmează să crească în 1975 de trei ori, faţă de 1970, deci într-un ritm mai ridicat decît ritmul pe ansamblul industriei chimice. Agricultura va primi în 1975 aproximativ 200 kg îngrăşămînt substanţă activă/ha, faţă de 75 kg/ha în 1970.

Dintre marile unităţi industriale, Combinatul chimic-Craiova realizează în prezent peste 22% din producţia de îngrăşăminte chimice a ţării. Datorită noilor capacităţi de producţie care vor fi puse în funcţiune pînă în 1975, precum şi dezvoltării instalaţiilor existente în 1975, faţă de 1970 producţia globală va spori cu 90,5%, iar productivitatea muncii cu 61,3%.

În anul 1975, va începe aici realizarea unui nou sortiment de îngrăşămînt N.P., care va spori producţia totală de îngrăşăminte chimice cu 15%.

Mergînd pe linia indicaţiilor conducerii superioare de partid şi de stat, de a se trece la producţia concentrată şi complexă, colectivul combinatului de la Craiova a început să fabrice nitrocalcar, în cele două unităţi productive existente. Produsul respectiv, pe lîngă elementul nutritiv azotos, aduce şi amendamentul calcaros necesar solurilor podzolice. În cadrul grupei de produse de îngrăşăminte, s-a realizat, încă în a doua jumătate a anului 1971, uree pudrată, urmînd ca în 1972 capacităţile de producţie să fie dezvoltate la nivelul solicitărilor pieţelor externe.

Combinatul Chimic-Craiova exportă produse în 35 de ţări. În 1971, a participat la 15 Tîrguri internaţionale, la majoritatea dintre ele cîştigînd licenţe. De exemplu, la Tîrgul internaţional din Egipt a cîştigat licenţa la produsul uree. În ceea ce priveşte planul de export, acesta va creşte, în 1972, cu 49% faţă de 1971, iar în 1975 cu 75% în raport cu primul an al cincinalului.

● ● ● ●

C. Chibu, C. Malanca și C. Petrilă

Sensibilitatea zonei de reacție a unui reactor de sinteză a amoniacului, la modificarea compoziției gazului de sinteză

La un reactor cu strat fix pentru sinteza amoniacului s-a încercat să se aplice metoda sistemului adjunct pentru determinarea sensibilității zonei de reacție în jurul unui regim, a cărui distribuție de temperatură în lungul stratului de catalizator se cunoaște.

Toate datele necesare pentru modelul matematic al zonei de reacție, precum și măsurătorile de temperatură și compoziție pentru gaze au fost obținute de la un reactor, la o presiune de 295 at, cu o producție de 450 t/zi. S-a luat în considerație numai regimul staționar al reactorului.

Modelul matematic. Se consideră un reactor cu catalizatorul între țevi de tipul celui arătat în figura 1.

În cadrul modelului matematic s-au făcut următoarele presupuneri:

1. Deoarece stratul de catalizator este sub formă de granule și viteza de circulație a gazelor este mare, se asigură o bună amestecare, ceea ce permite să se neglijeze gradientul radial de concentrație.

2. În interiorul zonei de reacție, numărul de țevi prin care circulă gazul este mare (499), iar distribuția lor face ca nici un punct al stratului de catalizator să nu fie mai depărtat de 37 mm de țevi. Acest fapt, împreună cu amestecarea transversală a gazelor dată de trecerea printre particulele de catalizator, ne-a făcut să neglijăm gradientul transversal de temperatură.

3. Datorită vitezei mari a gazelor, transferul de masă datorit difuziunei axiale este neglijabil, față de transferul datorit circulației acestora prin reactor.

4. Se consideră reactorul în regim staționar, deci fără fenomene de acumulare.

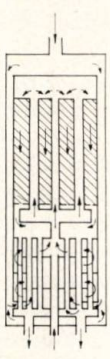


Fig. 1.

Pentru calcule, se alege vectorul de stare:

$$X = \begin{bmatrix} x_A \\ x_N \\ x_H \\ x_I \end{bmatrix} \tag{1}$$

Deoarece componentele acestuia trebuie să satisfacă relația:

$$x_A + x_N + x_H + x_I = 1. \tag{2}$$

fiind fracții molare, numai trei sînt independente. S-a păstrat, totuși, forma 1, datorită avantajelor de simetrie în calcule.

Pentru punctul de intrare în zona de reacție, toate mărimile capătă indice superior zero, iar pentru punctul de ieșire — indice superior unu.

Ecuația pentru bilanțul de masă al amoniacului, cu simplificările menționate, se obține astfel: se consideră un element „dz" în lungimea reactorului. În interiorul acestui element, datorită reacției de sinteză, va apărea o cantitate de amoniac dm_A:

$$dm_A = -r\,dt\,dv$$

dar elementul de volum dV este dat de:

$$dv = A dz,$$

iar între variația de masă dm_A și variația de debit dh_A, raportată la secțiunea reactorului, este relația:

$$dh_A = \frac{d}{dt}\left[\frac{dm_A}{A}\right]$$

de unde se obține:

$$dh_A = -r dz$$

sau:

$$\dot{h}_A + r = 0 \tag{3}$$

Calculînd h, dacă se ține seamă de variația greutății molare a amestecului de gaze cu avansarea reacției, se obține:

$$h_A = \frac{G\left(x_A^0 + 1\right)}{q^0 A} \cdot \frac{x_A}{x_A + 1} \tag{4}$$

Pentru viteza de reacție, r, s-a considerat valabilă relația lui Temkin-Pîjev [1, 2] sub forma:

$$r = 2k\left[k_a^2 P_N \frac{P_H^{1,5}}{P_A} - \frac{P_A}{P_H^{1,5}}\right]$$

Introducerea unui factor de eficacitate, care să țină seamă de difuziunea și de dimensiunile particulelor de catalizator [2], nu a mărit concordanța cu datele experimentale, astfel încît s-a renunțat la acest factor.

Datorită condițiilor de presiune înaltă, în relația Temkin-Pîjev, în locul presiunilor parțiale s-au introdus fugacitățile. Pentru N_2 și NH_3 s-au folosit pentru coeficienții de activitate valorile [2]:

$$\gamma_N = 0{,}93431737 + 0{,}3101804 \cdot 10^{-3}\, T + 0{,}295896 \cdot 10^{-3}\, P - 0{,}2707279 \cdot 10^{-6}\, T^2 + 0{,}4775207 \cdot 10^{-6}\, P^2$$

$$\gamma_A = 0{,}1438996 + 0{,}2028538 \cdot 10^{-2}\, T - 0{,}4487672 \cdot 10^{-3}\, P - 0{,}1142945 \cdot 10^{-5} T^2 + 0{,}2761216 \cdot 10\, P^2 \quad (5)$$

Pentru H_2, la presiunea de 295 at și în domeniul de temperatură 603—823° K, coeficientul de activitate s-a aproximat prin interpolare liniară după date din [4] sub forma:

$$\gamma_H = 1{,}204 - 0{,}0066\, \tau_H \quad (6)$$

Introducînd aceste date și ținînd seamă de variația vitezei de reacție cu temperatura, după introducerea fracțiilor molare, din relația Temkin-Pîjev, pentru viteza de reacție, se obține expresia:

$$r = -4{,}92 \cdot 10^{11} [\exp.(-40.765/RT)] \cdot \left[K_a^2 x_N f_N \frac{(x_H f_H)^{1,5}}{x_A f_A} - \frac{x_A f_A}{(x_H f_H)^{1,5}} \right] \quad (7)$$

Pentru valoarea k_a^2 s-a adoptat din [1] forma:

$$\ln K_a = \frac{4622{,}043}{T} - 3{,}6709 \ln T + 1{,}761248 \cdot 10^{-3}\, T + 0{,}0844489 \cdot 10^{-6}\, T^2 - 0{,}195018 \cdot 10^{-11}\, T^3 + 11{,}6004 \quad (8)$$

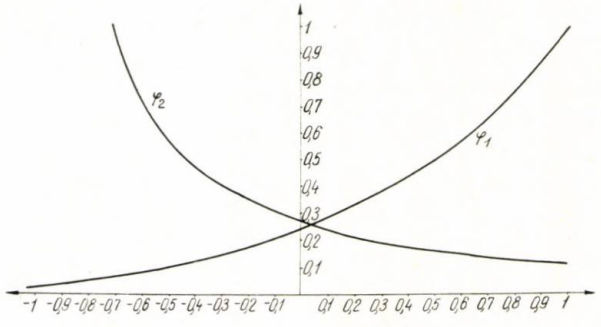


Fig. 2.

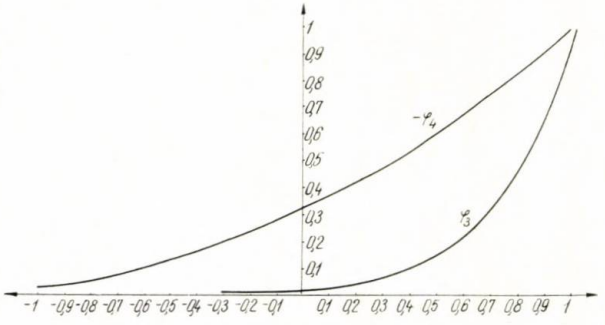


Fig. 3.

Din ecuația de reacție $N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3$, s-au dedus formulele:

$$x_N = \frac{x_N^0 - 0{,}5}{x_A^0 + 1} x_A + \frac{0{,}5\, x_A^0 + x_N^0}{x_A^0 + 1} = \alpha_N x_A + \beta_N$$

$$x_H = \frac{x_H^0 - 1{,}5}{x_A^0 + 1} x_A + \frac{1{,}5\, x_A^0 + x_H^0}{x_A^0 + 1} = \alpha_H x_A + \beta_H \quad (9)$$

$$x_I = \frac{x_I^0}{x_A^0 + 1} x_A + \frac{x_I^0}{x_A^0 + 1} = \alpha_I x_A + \beta_I$$

Din (3) — (9), grupînd după variabile și explicitînd, se obține ecuația diferențială neliniară:

$$\dot{x}_A^* = K_1 [\varphi_1(T^*)\, \varphi_2(x_A^*, X^0) + K_2 \varphi_3(T^*) \varphi_4(x_A^*, X^0)] \quad (10)$$

unde K_1 depinde de dimensiunile reactorului, de debitul de gaz de sinteză și de unitățile de măsură alese. Pentru a se putea integra ecuația (10) pe un calculator analogic, a fost necesar să se normalizeze variabilele și funcțiile din expresia (10). Funcțiile φ_1, φ_2, φ_3, φ_4 au fost normalizate pe domeniul (0,1) și nu depind de tipul reactorului. Ele depind de temperatură, de concentrația componentelor în gazul de sinteză la intrarea în reactor și de concentrația locală de amoniac. Temperatura și concentrația de amoniac au fost normalizate pe domeniul (—1,1). Coeficientul K_2 este un coeficient de normalizare. Variabilele normalizate sînt notate cu asterisc. Dacă calculele se fac cu ajutorul unui calculator numeric, operația de normalizare nu mai este necesară.

Pentru reactorul pentru care s-au făcut determinările, rezultă pentru K_1 valoarea 2,53, iar pentru K_2 valoarea 0,32.

Cu aceste valori pentru K_1, K_2 și funcțiile φ_1, φ_2, φ_3 și φ_4, ecuația (10) a fost integrată la un calculator analogic tip MEDA-81 T. Distribuția temperaturii (fig. 4) necesară integrării ecuației (10) a fost obținută prin măsurători pe reactor cu ajutorul a 12 termocupluri, situate în stratul de catalizator la diferite niveluri. Condiția inițială pentru care a fost făcută integrarea este dată de concentrația componentelor gazului de sinteză la intrarea în zona de reacție. Pentru regimul care s-a studiat, această condiție inițială este:

$$X^\circ = \begin{bmatrix} 0{,}031 \\ 0{,}236 \\ 0{,}583 \\ 0{,}149 \end{bmatrix}$$

Măsurarea acestor concentrații s-a făcut prin cromatografie la probă de gaz luată la intrarea reactorului, în același timp cu măsurarea distribuției temperaturii date de figura 4.

Distribuția concentrației de amoniac în lungul zonei de reacție, obținută prin integrarea ecuației (10), este prezentată în figura 5. Pentru ca x^1_A să coincidă cu măsurătorile făcute la ieșirea din reactor, a fost necesar să se introducă în K_1 un factor de corecție de 0,8. Factorul de corecție este determinat, probabil, de calitatea catalizatorului și de simplificările făcute la determinarea modelului matematic. Fără această modificare rezultatele calculate cu acest model diferă, în ceea ce privește x^1_A, cu 6% față de măsurători.

Sensibilitatea zonei de reacție. Pentru studiul sensibilității concentrației diferitelor componente la ieșirea din zona de reacție, s-a folosit proprietatea de invarianță a produsului scalar dintre soluția unui sistem de ecuații diferențiale liniare și soluția sistemului său adjunct [3]. Această metodă permite nu numai studiul sensibilității față de variații, la începutul zonei de reacție, ci și felul în care variază această sensibilitate dacă perturbația are loc în orice punct al zonei de reacție.

Punînd modelul matematic sub forma:

$$\dot{X} = F(X) \tag{11}$$

unde $F(X)$ este dat de relația 10, și de derivarea relațiilor (9),

$$F(X) = \begin{bmatrix} 1 \\ \alpha_N \\ \alpha_H \\ \alpha_I \end{bmatrix} K_1 (\varphi_1 \varphi_2 + K_2 \varphi_3 \varphi_4) \tag{12}$$

Fie o perturbație δX într-un punct oarecare al zonei de reacție. Pentru noul regim perturbat ecuația diferențială (11), va deveni:

$$\frac{d}{dz}(X + \delta X) = F(X + \delta X) \tag{13}$$

Dezvoltînd membrul II al ecuației (13) în serie Taylor în jurul valorii X, se obține:

$$F(X + \delta X) = F(X) + \left[\frac{\partial}{\partial X} F(X)\right] \delta X + \ldots \tag{14}$$

Menținînd numai primii doi termeni ai dezvoltării, din relațiile 11 și 13, se obține:

$$\delta \dot{X} = \frac{\partial}{\partial X}\left[F(X)\right] \delta X = F_x(X)\, \delta X \tag{15}$$

Ecuația (15), cu condiția inițială δX^0, reprezintă aproximația de ordin I pentru comportarea vectorului X în zona de reacție la o perturbație δX.

Ținînd seamă de relațiile (9) și (12), se obține:

$$F_x(X) = \begin{bmatrix} 1 & 1/\alpha_N & 1/\alpha_H & 1/\alpha_I \\ \alpha_N & 1 & \alpha_N/\alpha_H & \alpha_N/\alpha_I \\ \alpha_H & \alpha_H/\alpha_N & 1 & \alpha_H/\alpha_I \\ \alpha_I & \alpha_I/\alpha_N & \alpha_I/\alpha_H & 1 \end{bmatrix} \frac{\partial}{\partial x_A^1} [K_1(\varphi_1\varphi_2 + K_2\varphi_3\varphi_4)] \tag{16}$$

Considerînd sistemul adjunct sistemului (15):

$$\dot{Y} = -F_x^T Y \tag{17}$$

Acest sistem are proprietatea că produsul scalar între soluția sa și soluția sistemului (15) este constantă pentru orice, adică:

$$Y^T(z)\ \delta X(z) = \text{const.} \tag{18}$$

Dacă mărimea, a cărei sensibilitate față de compoziția gazului de sinteză ne interesează, este x_A^1,

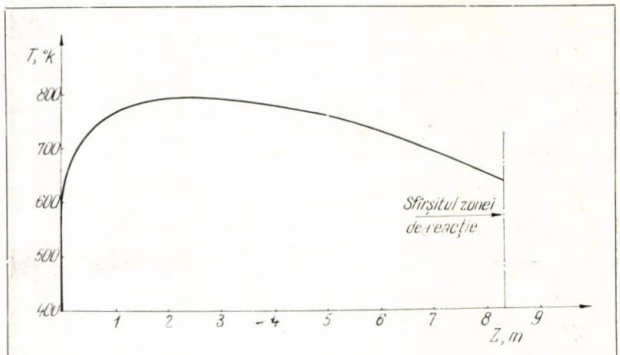


Fig. 4.

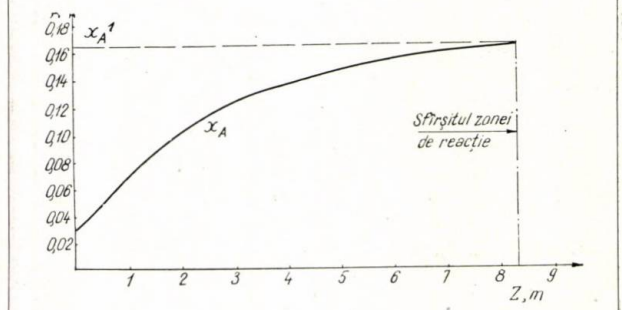


Fig. 5.

atunci la integrarea sistemului (17) se impune condiția:

$$Y_A(z^1) = \begin{bmatrix} y^1{}_{A-A} \\ y^1{}_{A-N} \\ y^1{}_{A-H} \\ y^1{}_{A-I} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \tag{19}$$

Scriind relația (18) pentru punctul z^1 și ținînd seamă de condiția (19), se obține:

$$Y_A^T(z)\, \delta X(z) = Y_A^T(z^1)\, \delta X(z^1) = [1\,0\,0\,0] \begin{bmatrix} \delta x_A^1 \\ \delta x_N^1 \\ \delta x_H^1 \\ \delta x_I^1 \end{bmatrix} = \delta x_A^1 \tag{20}$$

Dacă se poate obține o soluție a ecuației sistemului (17) cu condiția finală (19), relația (20) permite calcularea influenței unei variații δX a vectorului X în orice punct al zonei de reacție, asupra valorii finale a componentei x_A, adică x_A^1.

Integrarea ecuației (10) a dus la cunoașterea distribuției concentrației amoniacului în lungul zonei de reacție, adică a funcției $x_A(z)$, ceea ce a permis scrierea matricii $F_x(X)$ ca o funcție de z. În acest fel, sistemul (17) devine un sistem liniar. Pentru integrarea sa se recurge la sistemul adjunct modificat:

$$\frac{\partial}{\partial \theta} \varphi(\theta) = F_x^T(z^1 - \theta)\, \varphi(\theta) \tag{21}$$

Acest sistem a fost obținut din sistemul (17), făcînd schimbarea de variabilă independentă $z = z^1 - \theta$. În acest fel, sistemul (21) are aceeași soluție cu sistemul (17) ,numai că condiția (19) este pentru acest sistem condiția inițială. Soluția siste-

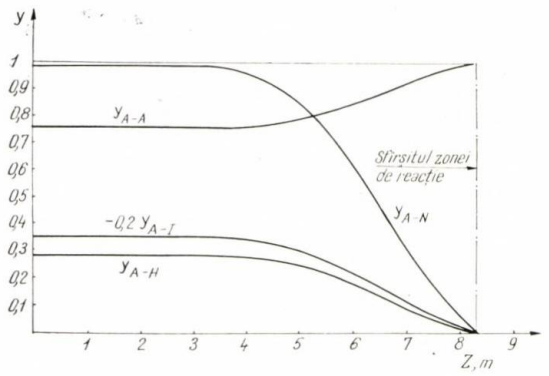


Fig. 6.

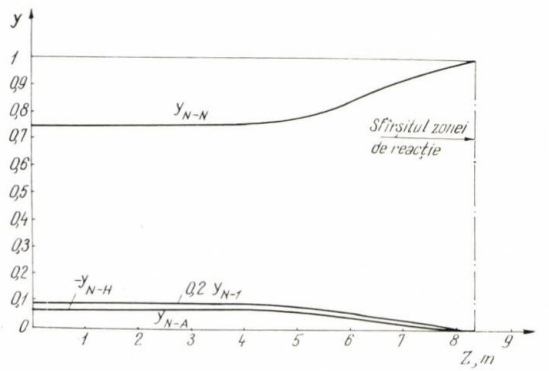


Fig. 7.

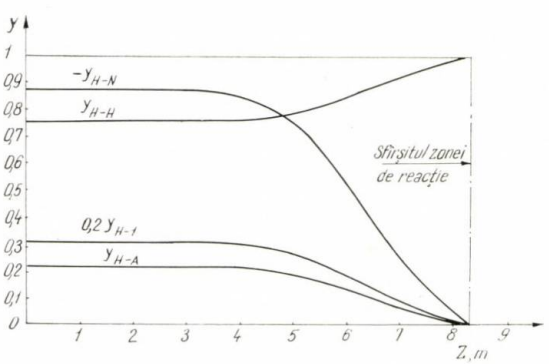


Fig. 8.

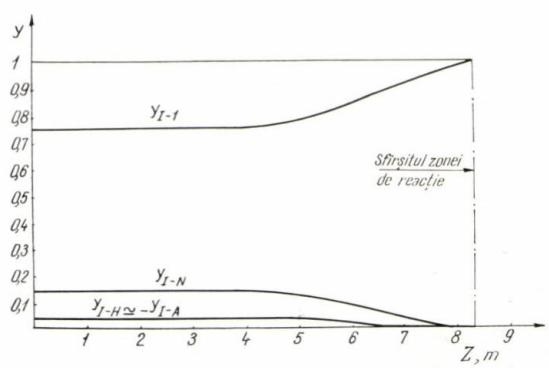


Fig. 9.

mului (17) cu condiţia finală (19), obţinută prin integrarea sistemului (21), este arătată în figura 6.

Prin dezvoltarea relaţiei (20), se obţine:

$$\delta x_A^1 = y_{A-A}\,\delta x_A + y_{A-N}\,\delta x_N + y_{A-H}\,\delta x_H + y_{A-I}\,\delta x_I \quad (22)$$

Relaţia (22) reprezintă funcţia de sensibilitate a concentraţiei de amoniac la ieşirea din reactor, faţă de perturbaţii ale vectorului X în jurul regimului pentru care s-a integrat ecuaţia (10).

Dacă este necesar să se determine sensibilitatea concentraţiei de azot, hidrogen sau inert, la ieşirea din reactor, faţă de perturbaţii ale vectorului X, atunci trebuie schimbată forma condiţiei (19).

Pentru determinarea funcţiei de sensibilitate a concentraţiei de azot, condiţia (19) devine:

$$Y_N(z') = \begin{bmatrix} y^1_{N-A} \\ y^1_{N-N} \\ y^1_{N-H} \\ y^1_{N-I} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (23)$$

iar funcţia de sensibilitate corespunzătoare relaţiei (20), se scrie:

$$\delta x_N^1 = Y_N^T\,\delta X \quad (24)$$

Modul cum variază componentele vectorului Y în acest caz este prezentat în figura 7.

Figurile 8 şi 9 redau variaţia componentelor acestui vector corespunzător funcţiilor de sensibilitate $\delta x_H^1 = Y_H^T \delta X$, respectiv $\delta x_I^1 = Y_I^T\,\delta X$. Din aceste relaţii se obţine funcţia generală de sensibilitate a zonei de reacţie sub forma:

$$\delta X^1 = \begin{bmatrix} y_{A-A} & y_{A-N} & y_{A-H} & y_{A-I} \\ y_{N-A} & y_{N-N} & y_{N-H} & y_{N-I} \\ y_{H-A} & y_{H-N} & y_{H-H} & y_{H-I} \\ y_{I-A} & y_{I-N} & y_{I-H} & y_{I-I} \end{bmatrix} \delta X \quad (25)$$

Pentru cazul particular cînd intersează influenţa condiţiilor iniţiale asupra compoziţiei la ieşirea din zona de reacţie, din figurile 6, 7, 8, 9, se obţine:

$$\delta X^1 = \begin{bmatrix} 0,75 & 0,98 & 0,26 & -1,75 \\ 0,06 & 0,75 & -0,06 & 0,45 \\ 0,22 & -0,87 & 0,75 & 1,55 \\ -0,04 & 0,14 & 0,04 & 0,75 \end{bmatrix} \delta X^0 \quad (26)$$

Aplicarea relaţiei (25) trebuie să se facă ţinîndu-se seama de restricţia (2).

De exemplu, dacă dorim să calculăm variaţia concentraţiei de amoniac în gazele ce ies din reactor, dacă la intrarea în reactor avem o variaţie a concentraţiei amoniacului $\delta x_A^0 = 0,015$ şi a inertului $\delta x_I^0 = -0,01$, raportul între hidrogen şi azot rămînînd constant, procedăm astfel:

1. Ţinînd seamă de relaţia (2), calculăm variaţiile corespunzătoare la intrare pentru azot şi hidrogen.

Scriem relaţia (2) pentru variaţii finite:

$$\delta x_A^0 + \delta x_N^0 + \delta x_H^0 + \delta x_I^0 = 0 \quad (27)$$

sau, înlocuind:

$$0,015 + \delta x_N^0 + \delta x_H^0 - 0,01 = 0 \quad (28)$$

din condiția de raport constant între azot și hidrogen, se obține:

$$\frac{\delta x_N^0}{\delta x_H^0} = \frac{x_N^0}{x_H^0} = \frac{0{,}236}{0{,}583} = 0{,}404 \qquad (29)$$

Ecuațiile (28) și (29) formează sistemul:

$$\begin{aligned} \delta x_N^0 + \delta x_H^0 &= -0{,}005 \\ \delta x_N^0 - 0{,}404\ \delta x_H^0 &= 0 \end{aligned} \qquad (30)$$

care are soluțiile: $\delta x_N^0 = -0{,}0014$ și $\delta x_H^0 = -0{,}0036$
Deci, vectorul δX^0 este:

$$\delta X^0 = \begin{bmatrix} 0{,}015 \\ -0{,}0014 \\ -0{,}0036 \\ -0{,}01 \end{bmatrix}$$

2. Pentru calculul variației concentrației amoniacului la ieșire, δx_A^1, din relația (26), rezultă:

$$\delta x_A^1 = [0{,}75 \quad 0{,}98 \quad 0{,}26 \quad -0{,}175] \begin{bmatrix} 0{,}015 \\ -0{,}0014 \\ -0{,}0036 \\ -0{,}01 \end{bmatrix} = 0{,}011$$

Deci, pentru variațiile de 0,015 și —0,01 în fracțiile molare ale amoniacului, respectiv inertului, la intrarea reactorului, se obține la ieșirea sa o variație în concentrația de amoniac de 0,011.

Din relația (26) se remarcă rolul important pe care îl joacă componenta inertă, precum și marea sensibilitate a acesteia față de celelalte componente.

Cunoașterea funcțiilor din matricea ce apare în relația (25), precum și pentru un anumit reactor și regim de funcționare, permite determinarea unei metode de reglare prin compensare a reactorului.

Notații folosite

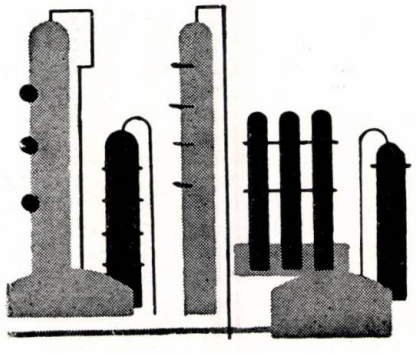
Indici superiori : „l" pentru sfîrșitul zonei de reacție și „o" pentru începutul ei.
„T" pentru transpunerea vectorului sau matricii.
asterisc pentru variabilele normalizate

Indici inferiori : A — pentru amoniac, N — pentru azot, H — pentru hidrogen și I — pentru inert.
x — derivare în raport cu vectorul X.

m — masa, kmol;
x — fracția molară;
h — debit masic raportat la suprafață; kmol/m²s;
r — viteza de reacție pentru producerea amoniacului kmol/m³s;
G — debit masic de alimentare cu gaz de sinteză a reactorului, kg/s;
q — greutatea molară a amestecului de gaze, kg/kmol;
A — secțiunea zonei de reacție, m²;
f — fugacitatea;
γ — coeficientul de activitate;
τ — temperatura redusă;
K_a — constanta de echilibru;
z — coordonată longitudinală a zonei de reacție, m, variabilă independentă. Derivarea în raport cu z se notează cu punct superior.

Bibliografie

1. Shah, M. I., James, C. și Duffin, J. M. Simulation of an Ammonia Synthesis Reactor., Al 31-lea Congres I.F.A.C., Londra, 1966.
2. Dyson, D. C. și Simon, J. M. În: I&EC Fundamentals, 7, nr. 4, noiemb. 1968, p. 605–610.
3. Boudarel, R., Delmas, J. și Guichet, P. Commande optimale des processus, Dunod, Paris, 1967.
4. Misenko, K. P. și Ravdelia, A. A. Kratkii spravocinic fiziko-himiceskie velicin, Himiia, Moscova, 1967.



RECENZII

* * * HANDBOOK OF ELEMENTAL ABUNDANCES IN METEORITES **(MANUAL PRIVIND ABUNDENȚA ELEMENTELOR ÎN METEORIȚI)** editat de: Brian Mason, de la National Museum of Natural History Smithsonian Institution Washington D.C. apărută în editura Gordon & Breach, 1971, 555 p., format 235×160.

Science Publishers „New York-Paris-London, intitulată „Handbook of elemental abundances in meteorites", constituie primul volum al unei serii de publicații „Series on Extraterrestrial Chemistry", patronată de Asociația Internațională de Geochimie și Cosmochimie.

Examinînd cu atenție această lucrare, constatăm că pe baza unui material informativ extrem de vast și adus la zi, autorii ne introduc într-un domeniu de mare actualitate pentru specialiști din foarte variate domenii de activitate și anume acela al distribuției elementelor în meteoriți. Este pentru prima dată cînd ni se pun la dispoziție datele privitoare la abundența, practic a tuturor elementelor din sistemul periodic, în meteoriți.

În introducere editorul lucrării face o privire de ansamblu a problemei discutînd despre compoziția fazică a meteoriților, clasificarea acestora pe grupe și pe clase, cît și asupra principalelor minerale pe care le conțin. Se dau date asupra analizelor chimice ale unor meteoriți condritici. Se dau, deasemenea, unele indicații asupra distribuției elementelor minore și în urme în meteoriți.

După această parte introductivă, se trece la examinarea abundenței elementelor în meteoriți. De mare utilitate este examinarea acestei probleme pe elemente în ordinea așezării lor în sistemul periodic. Și în acest caz materialul bibliografic este deosebit de util, iar tratarea pe elemente face ca lucrarea să fie mult mai ușor de urmărit.

Deosebit de interesant și de bine dezvoltat este capitolul referitor la gazele nobile. Se indică tehnicile de analiză utilizate. De remarcat este faptul că majoritatea analizelor atît în cazul gazelor nobile, cît și în cazul altor elemente s-au făcut prin cele mai moderne tehnici, ca: absorbție atomică, spectrometrie de masă, metode radiometrice și radiochimice.

Examinînd lucrarea din punct de vedere al chimiștilor analiști, putem spune că datele oferite de întregul material sînt deosebit de utile, deoarece problemele de cosmochimie analitică preocupă în prezent cercuri tot mai largi de specialiști. Lucrarea constituie un valoros material informativ necesar pentru înțelegerea unor lucrări de pură specialitate în cosmochimia analitică, ca, de exemplu, monografia editată de Richard E. Wainerdi în anul 1970 în editura Pergamon Press, „Analytical Chemistry in Space".

Un lucru deosebit de important este numărul mare de tabele și de grafice prezent în lucrare în cadrul fiecărui capitol. Acestea ne permit să avem o privire de ansamblu asupra abundenței diverselor elemente într-o serie de meteoriți, problemă care ne ajută la înțelegerea sistematică a materialului extrem de bogat și de variat din această lucrare cu caracter monografic pronunțat.

Stilul în care este scrisă cartea este atractiv și considerăm un merit al editorului faptul că materialul apare în întregime unitar, deși la alcătuirea lui au participat un număr mare de autori. Ținînd seama de utilitatea, actualitatea și de buna calitate a acestei lucrări, cît și de faptul că ne pune la dispoziție un număr foarte mare de date bibliografice asupra unei probleme de un deosebit interes, considerăm că ar fi extrem de utilă traducerea sa în limba română.

A. JULG: **CHIMIE CUANTICĂ** (trad. din lb. franceză) Ed. științifică, București, 1971, 527 p. format 210× 147 mm.

Cartea profesorului A. Julg de la Facultatea de Științe din Marsilia, se referă la problema naturii legăturii chimice constituind un aport valoros al literaturii de specialitate în limba română.

Autorul a fost condus în elaborarea acestei lucrări de necesitatea de a pune la dispoziția specialiștilor, rezultatele spectaculoase obținute în domeniul chimiei cuantice în ultimele decenii, rezultate care servesc atît în cercetarea științifică, cît si în industria chimică.

Prin volumul de material cuprins, precum și prin materialul bibliografic deosebit de bogat, cartea poate fi considerată drept singura monografie completă apărută în acest domeniu în țara noastră. Sînt expuse în cadrul a 29 capitole atît principiile teoretice ale chimiei cuantice, cît și aplicațiile practice în rezolvarea problemelor de chimie organică.

În capitolul 1 se tratează principiile generale ale mecanicii ondulatorii, interpretarea mecanicii ondulatorii, observații asupra operatorilor mecanici ondulatorii, cazul sistemelor cu particule identice, introducerea variabilei de spin.

În capitolul 2 se prezintă metodele de rezolvare a ecuației lui Schrödinger — metoda perturbațiilor și metoda variațiilor.

Capitolul 3 se ocupă cu structura electronică a atomului. În cadrul acestui subiect se abordează cazul atomului de hidrogen și cazul general, stările spectroscopice, clasificarea periodică a elementelor, hibridizarea orbitalilor atomici.

Natura legăturii chimice constituie subiectul capitolului 4. Sînt tratate problemele unicității legăturii chimice, molecula de hidrogen, metodele mezomeriei a orbitalilor moleculari și metoda directă și se fac comparații între aceste diferite metode.

În capitolul 5 sînt tratate fundamentele teoretice ale stereochimiei. Astfel, se abordează problema structurii diferitelor hidrocarburi, structura unor derivați azotați, structura unor derivați cu oxigen etc.

Capitolul 6, intitulat complecși metalici și molecule înrudite, se ocupă cu structura electronică a elementelor tranziționale, cu structura complecșilor metalelor de tranziție, cu relația dintre structura electronică și magnetism, repartiția sarcinii electronice în complex, stabilitatea relativă a complecșilor.

Teoria orbitalilor moleculari formează subiectul capitolului 7. Se prezintă ecuațiile generale și cazul particular al sistemelor nesaturate.

În capitolul 8 se prezintă metoda L.C.A.O empirică, ipotezele acestei metode, definiții și relații, valorile unor parametri ai ecuației seculare, notă asupra calculului practic al funcțiilor de undă moleculară.

În capitolul 9 se tratează problema legăturilor localizate, definiția lor, energia și lungimea acestor legături, momentul de dipol, conceptul de electronegativitate, efectul inductiv, polarizabilitatea legăturilor localizate, raza de legătură, constanta de forță și nota asupra efectului izotopic.

Conjugarea sistemelor nesaturate formează obiectul capitolului 10. Se prezintă energia de conjugare, legătura dintre conjugare și planaritatea sistemelor nesaturate, deplasarea sarcinilor provocată de conjugare, precum și aplicații la sistemele în echilibru.

Capitolul 11 cuprinde aspecte ale rezonanței magnetice nucleare aplicate la chimia organică, iar capitolul 12 tratează probleme legate de rezonanța cvadripolară.

Capitolele 13, 14, și 15 sînt consacrate examinării forțelor van der Waals și legăturilor de hidrogen, precum și a cîtorva rezultate și consecințele stereochimice.

În capitolul 16 este abordată puterea rotatorie, fenomenul ca atare și relația cu structura moleculară, iar în capitolul 17 se discută radicalii liberi în chimia organică.

Starea cristalină, clasificarea cristalelor, cristalele moleculare, macromoleculare, metalele, defectele cristaline constituie obiectul capitolului 18.

În capitolele 19, 20, 21 se tratează spectrele electronice, energia de ionizare a moleculelor și afinitatea pentru electroni și potențialul de reducere.

Problemele moleculelor substituite și a reactivității chimice formează obiectul capitolelor 22 și 23.

Reacțiile de substituție în seria aromatică și la moleculele aciclice și ciclice nearomatice sînt tratate în capitolele 24 și și 25.

Reacțiile de eliminare, reacțiile însoțite de rearanjări, reacțiile de adiție la sistemele nesaturate și reacțiile fotochimice sînt tratate în capitolele 26, 27, 28 și 29.

În afară de cele 29 capitole, cartea cuprinde și 4 anexe privind postulatele generale ale mecanicii cuantice și consecințele imediate, spectrele de vibrație-rotație, noțiuni de teoria grupurilor, structura atomului și principiul clasificării nivelelor atomice.

Cartea cuprinde o bibliografie bogată, concretizată în 151 citate din literatura de specialitate.

Apariția cărții profesorului A. Julg în traducere română pune la dispoziția celor interesați un material valoros pentru chimia organică și totodată un material informativ pentru toți cercetătorii chimiști.

A. Pavel, A. Pronovici și D. David

Probleme actuale privind alegerea și comportarea sub sarcină a oțelurilor refractare folosite în instalațiile de piroliză

Cercetările sistematice, minuțios organizate și competent coordonate, care urmăreau valorificarea superioară a țițeiului, a gazelor naturale și a produselor rezultate din prelucrarea primară a acestora, pe de o parte, și creșterea vertiginoasă a consumurilor de carburanți, parafine, etilenă și alte produse derivate, pe de altă parte, au determinat în ultimii 15—25 de ani o spectaculoasă dezvoltare pe plan mondial a industriilor petrolieră și gazeiferă prelucrătoare, a industriei petrochimice și a industriei chimice, în general. Aplicarea industrială, extinderea și perfecționarea noilor procese de prelucrare (cracare, reformare etc.) cu parametri tehnologici (temperaturi și presiuni) ridicați au fost condiționate, însă, în majoritatea cazurilor, de realizările relativ întîrziate din domeniul materialelor metalice utilizabile în construcția de echipament tehnologic, în general, și de elemente tubulare pentru cuptoare, în particular.

În concordanță cu tipul procesului tehnologic avut în vedere, cuptoarele tubulare îndeplinesc funcția de preîncălzitor, încălzitor sau vaporizator în instalațiile de distilare, rafinare, reformare, extracție etc. și funcții complexe, speciale, în instalațiile de cracare termică sau catalitică. În general, la toate tipurile de cuptoare, încălzirea — care poate fi făcută direct sau indirect — și fenomenele care au loc în serpentinele lor tubulare ridică o serie de probleme tehnice privind concepția, proiectarea, execuția, montarea, exploatarea și întreținerea acestora, probleme care uneori se rezolvă cu mare dificultate. Din acest punct de vedere este, deci, practic necesar să fie făcută o deosebire între cuptoarele tubulare de încălzire (cuptoare tubulare normale) și cuptoarele tubulare de cracare, mai ales că, atît funcțional, cît și constructiv, cuptoarele respective se deosebesc între ele [7]. În cele ce urmează vor fi prezentate unele probleme actuale privind alegerea rațională a oțelurilor folosite în construcția de elemente tubulare pentru cuptoarele de cracare ale instalațiilor de piroliză și comportarea lor sub sarcină, în condiții de exploatare.

Sistemele tubulare ale cuptoarelor din instalațiile de piroliză au temperaturi ale peretelui de pînă la circa 1 000—1 050°C, în unele zone aceste temperaturi depășind chiar 1 050°C, solicitările termice corespunzătoare fiind considerabile. În consecință, oțelurile din care se execută elementele tubulare ale acestor cuptoare trebuie să îndeplinească, în principal, următoarele condiții [1, 4, 8]:

— să aibă o rezistență la fluaj corespunzător de ridicată din punctul de vedere al securității tehnice, factorul (coeficientul) de siguranță în condiții de exploatare urmînd să fie apreciat după valoarea disponibilă a limitei tehnice de fluaj $\sigma^t_{1/\tau}$ în cazul *criteriului deformabilității* sau după valoarea disponibilă a rezistenței tehnice de durată $\sigma^t_{r/\tau}$ în cazul *criteriului capacității portante probabile* (prin 1 s-a notat deformația remanentă de fluaj admisibilă, în %, prin t — temperatura peretelui, în °C, iar prin τ — durata de serviciu τ_s sau, respectiv, de distrugere τ_r, în h);

— să aibă o rezistență mecanică suficient de ridicată, care să permită preluarea fără pericole* a solicitărilor corespunzătoare șocurilor termice ce pot să apară în condiții de exploatare (opriri forțate, accidentale, ale instalației; opriri și porniri repetate des din anumite motive; modificări întîmplătoare sau voite ale condițiilor de lucru etc.); în alternativa evaluării și, deci, a cunoașterii eforturilor unitare suplimentare, corespunzătoare șocurilor termice probabile de intensitate previzibilă, factorul (coeficientul) de siguranță în condiții de exploatare poate fi apreciat, în acest caz, după valoarea disponibilă a limitei tehnice de curgere $\sigma^t_{0,2}$;

— să aibă o rezistență corespunzătoare față de acțiunea mediilor carburante sau oxidante; aprecierea factorului (coeficientului) de siguranță în condiții de exploatare, din acest punct de vedere, se poate face după rezultatele controlului defectoscopic nedistructiv periodic, care trebuie să fie bine organizat și sistematic efectuat de către operatori calificați corespunzător și dotați cu aparatură adecvată.

În tabelele 1—6 sînt incluse tipurile reprezentative de oțeluri refractare și anticorosive, constituind realizări recente ale firmelor de specialitate din R. F. a Germaniei, S.U.A., Anglia și Austria, care se folosesc în mod curent în construcția de elemente tubulare pentru cuptoarele din instalațiile de piroliză. O analiză atentă a tabelelor respective permite să fie precizate orientarea și tendințele actuale pe plan mondial cu privire la materialul și performanțele elementelor tubulare în discuție.

Pînă în anul 1968, pentru elementele tubulare ale cuptoarelor de cracare erau folosite [6, 7], în prin-

* În același timp cu preluarea fără pericole a solicitărilor (statice sau dinamice) corespunzătoare presiunii interioare, sarcinilor masice etc.

Tabela 1

OȚELURI REFRACTARE GERMANE* (R. F. a Germaniei)

Numărul de catalog* al materialului (Werkstoff Nr.)	Marca oțelului			Compoziția chimică, %							Intervalul temperaturilor de prelucrare la cald	Tratamentul termic		Structura după tratamentul termic
	conform DIN (R. F. a Germaniei)	conform AISI (S.U.A.)	comercială (R. F. a Germaniei)	C	Si	Mn	Al	Cr	Ni	Alte elemente		temperatura de recoacere sau de călire**, °C	temperatura de revenire, °C	
				valori medii (informativ)										
4 878 (4 898)	X 12 CrNiTi 18 9	321	THERMAX 8 A	<0,15	0,40	1,80	—	18,00	10,00	Ti 0,40	1 150—800	1 020—1 070	—	Austenitică
4 828	X 15 CrNiSi 20 12	309	THERMAX 10 A	<0,20	2,00	0,60	—	19,50	12,00	—	1 150—800	1 050—1 100	—	Austenitică
4 841	X 15 CrNiSi 25 20	310	THERMAX 11 A	<0,20	2,00	1,50	—	25,00	19,00	—	1 150—800	1 050—1 100	—	Austenitică
4 861	X 8 NiCrAlTi 32 21	Incoloy 800	THERMAX 21 33	0,08	0,50	1,20	0,40	21,00	33,00	Ti 0,30	1 250—1 000	1 050—1 100	—	Austenitică
4 864	X 12 NiCrSi 36 16	Incoloy 108	THERMAX 16 36	<0,15	2,00	1,80	—	18,00	35,00	—	1 200—900	1 050—1 100	—	Austenitică
4 869	GX 15 CrNiSi 20 75	Inconel 600	THERMAX 16 75	<0,15	2,50	0,50	—	20,00	78,00	—	1 250—1 000	1 050—1 100	—	Austenitică
—	X 8 CoCr 49 28	—	THERMAX 13 Co	0,08	0,40	0,40	—	28,00	—	Co 49,00	1 100—850	1 050—1 100	—	Austenitică
4 821	X 20 CrNiSi 25 4	327	THERMAX 11 FN	<0,20	1,20	0,60	—	25,00	4,00	—	1 150—800	1 000—1 050	—	Ferito-Austenitică
4 713	X 10 CrAl 7	—	THERMAX 8 F Al	<0,12	0,80	0,50	0,80	6,50	—	—	1 100—800	750—800	—	Ferito-perlitică
4 724	X 10 CrAl 13	—	THERMAX 9 F Al	<0,12	1,20	0,60	1,00	13,00	—	—	1 100—800	800—850	—	Feritică
4 742	X 10 CrAl 18	—	THERMAX 10 F Al	<0,12	1,00	0,60	1,00	18,00	—	—	1 100—800	800—850	—	Feritică
4 762	X 10 CrAl 24	—	THERMAX 12 F Al	<0,12	1,50	0,60	1,50	24,00	—	—	1 100—800	800—850	—	Feritică

* Nachschlagewerk „Stahlschlüssel". Marbach A/N Bundesrepublik Deutschland.
** Răcire în aer sau în apă.

Numărul de catalog al materialului (Werkstoff Nr.)	Sudabilitate			Rezistența față de acțiunea:					Pericol de fragilizare în cazul funcționării continue în următoarele intervale de temperatură, în °C									
	bună	limitată	bună condiționată	aerului este corespunzătoare până la temperatura, în °C	gazelor sulfuroase		gazelor cu azot, sărace în oxigen	de carburare	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300
			tratament termic ulterior la temperatura, °C		oxidante	reducătoare												
4 878 (4 898)	Da	—	Nu	800	Medie	Medie	Mare	Medie	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4 828	Da	—	Nu	1 050	Mică	Mică	Mare	Mică	—	—	—	0	0	—	—	—	—	—
4 841	Da	—	Nu	1 200	Mică	Mică	Mare	Mică	—	—	0	+	+	0	—	—	—	—
4 861	Da	—	Nu	1 150	Nu rezistă	Mică	Mare	Mică	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4 864	Da	—	Nu	1 200	Mică	Mică	Mare	Mică	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4 869	Da	—	Nu	1 250	Nu rezistă	Nu rezistă	Foarte mare	Mică	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(THERMAX 13 Co)	—	Da	—	1 250	Mare	Mare	Mare	Medie	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4 821	Da	—	Nu	1 100	Medie	Mare	Medie	Medie	—	0	—	+	+	—	—	—	—	—
4 713	Da	—	750—800	800	Foarte mare	Medie	Mică	Medie	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4 724	Da	—	Nu	950	Foarte mare	Medie	Mică	Medie	—	—	—	—	—	—	Începe formarea granulelor grosiere			
4 742	Da	—	Nu	1 050	Foarte mare	Medie	Mică	Medie	—	0	—	—	—	—				
4 762	Da	—	Nu	1 200	Foarte mare	Mare	Mică	Medie	—	+	0	+	+	0				

Notații: — pericolul de fragilizare lipsește; O — pericolul de fragilizare este mic; + pericolul de fragilizare este mare.

Tabela 1 (continuare)

OȚELURI REFRACTARE GERMANE (R. F. a Germaniei)

Numărul de catalog al materialului (Werkstoff Nr.)	Starea în care se livrează materialul	Caracteristici mecanice, kgf/mm² sau %										Caracteristici fizice								
		la temperatura standard normală de + 20°C			$\sigma_{1/1000}$ (valori minime) la temperatura, în °C, de:							greutatea volumică $\gamma_{+20°C}$ kgf/dm³	10^6 α, în mm/mm °C, la temperatura, în °C, cuprinsă între +20 și:				$\lambda_{+20°C}$, cal/cm·s·°C	$c_{p\,+20°C}$, cal/g·°C	rezistivitatea $\rho_{+20°C}$, Ω·mm²/m	magnetizabilitate
		σ_r	$\sigma_{0,2}$	δ_5	600	700	800	900	1000	1100	1200		400	800	1000	1200				
4 878	Călit	50—75	> 25	> 30																
(4 898)		(55—75)	(> 27)	(> 40)	10,0	3,0	1,5	—	—	—	—	7,8	18,0	19,0	—	—	0,035	0,73	0,12	Nu
4 828	Călit	60—75	> 30	> 30	10,0	4,5	2,0	0,9	0,4	(0,15)	—	7,8	17,5	18,5	19,5	—	0,035	0,85	0,12	Nu
4 841	Călit	60—75	> 30	> 30	10,0	4,5	2,0	0,9	0,4	0,15	0,05	7,8	17,0	18,0	19,0	19,5	0,035	0,95	0,12	Nu
4 861	Călit	50—75	> 24	> 30	10,0	4,5	2,0	0,9	0,4	0,15	—	8,0	16,2	18,0	18,7	—	0,023	1,00	0,12	Nu
4 864	Călit	60—75	> 27	> 35	9,0	4,0	2,0	1,0	0,4	0,15	0,05	8,0	16,5	17,5	18,0	—	0,027	0,96	0,12	Nu
4 869	Îmbunătățit	65—75	30	—	—	—	4,0	2,0	0,9	0,19	(0,05)	8,3	16,0	17,0	18,0	18,5	0,035	—	0,12	Nu
	(Călit)	(60—80)	(30)	(> 35)	—	—	(2,0)	(1,0)	(0,5)	(0,15)	—	(8,5)	(13,8)	(15,5)	(16,7)	—	(0,035)	(0,88)	(0,11)	
(THERMAX 13 Co)	Călit	85—100	50	> 8	3,5	0,7	0,3	0,1	0,04	0,02	—	8,0	15,5	16,0	17,0	18,0	0,022	0,82	0,12	Nu
4 821	Călit	60—75	> 40	> 25	—	—	0,3	0,1	0,04	0,02	—	7,7	13,5	14,5	15,0	15,5	0,040	0,80	0,12	Da
4 713	Recopt	45—60	> 25	> 20	2,0	0,5	0,1	—	—	—	—	7,7	12,0	13,0	—	—	0,054	0,69	0,12	Da
4 724	Recopt	50—65	> 30	> 15	3,5	1,0	0,4	0,15	0,05	—	—	7,7	11,5	12,5	13,5	—	0,049	0,79	0,12	Da
4 742	Recopt	50—65	> 30	> 12	—	—	0,4	0,15	0,07	—	—	7,6	11,5	12,5	13,5	—	0,045	1,02	0,12	Da
4 762	Recopt	50—65	> 30	> 10	—	—	0,4	0,15	0,07	0,03	—	7,6	11,0	12,5	14,0	15,0	0,040	1,15	0,12	Da

cipal, oțelurile aliate crom-nichel de tip 18/8, 25/20, cu circa 0,15% C, 20/14 cu circa 0,25% C și 16/36, laminate sau forjate. După cum se știe (tabela 1), aceste oțeluri, a căror structură este austenitică, au o conductivitate termică mică și un coeficient de dilatare liniară mare, prezentînd o deosebită sensibilitate față de solicitările termice, în general, și față de șocurile termice, în particular. Oțelurile 4878 (4898), 4828, 4841 și 4861 (tabela 1) se caracterizează printr-o bună refractaritate și rezistență mecanică la temperaturi ridicate, însă sînt sensibile* la acțiunea gazelor sulfuroase din cuptor (mai ales, în atmosferă reducătoare deschisă), această sensibilitate accentuîndu-se cu creșterea conținutului de nichel. În plus, trebuie precizat că oțelul 4841 nu se recomandă să fie utilizat

* Datorită conținutului de nichel ridicat.

Tabela 2

OȚELURI REFRACTARE GERMANE (R. F. a Germaniei). CARACTERISTICI MECANICE

Numărul de catalog al materialului (Werkstoff Nr.)	Duritatea Brinell la +20°C, HB	Limita tehnică de fluaj și rezistența tehnică de durată, kgf/mm²							
		simbol	la temperatura, în °C, egală cu:						
			600	700	800	900	1 000	1 100	1 200
4 878	130—190	$\sigma_{1/1\,000}$	10,0	3,5	1,5	—	—	—	—
		$\sigma_{r/10\,000}$	11,0	4,5	1,8	—	—	—	—
		$\sigma_{r/100\,000}$	6,5	2,0	0,6	—	—	—	—
4 828	145—190	$\sigma_{1/1\,000}$	10,0	4,5	2,0	0,9	0,4	(0,15)	—
		$\sigma_{r/10\,000}$	11,0	3,5	1,5	0,5	0,2	—	—
		$\sigma_{r/100\,000}$	7,0	1,8	0,5	0,25	0,1	—	—
4 845*	140—190	$\sigma_{1/1\,000}$	10,0	4,5	2,0	0,9	0,4	—	—
		$\sigma_{r/10\,000}$	11,0	3,5	1,5	0,5	0,2	—	—
		$\sigma_{r/100\,000}$	7,0	1,8	0,5	0,25	0,1	—	—
4 841	145—190	$\sigma_{1/1\,000}$	10,0	4,5	2,0	0,9	0,4	0,15	0,05
		$\sigma_{r/10\,000}$	11,0	3,5	1,5	0,5	0,2	—	—
		$\sigma_{r/100\,000}$	7,0	1,8	0,5	0,25	0,1	—	—
4 861	130—190	$\sigma_{1/1\,000}$	10,0	4,5	2,0	0,9	0,4	0,15	—
		$\sigma_{r/10\,000}$	11,0	3,5	1,5	0,5	0,2	—	—
		$\sigma_{r/100\,000}$	7,0	1,8	0,5	0,25	0,1	—	—

* Oțel de tipul oțelului american AISI 310, pentru care: C ⩽ 0,15%; Mn ⩽ 2,0%; Si ⩽ 0,75%; Cr = 24—26%; Ni = 19—21%; σ_r = 60—75 kgf/mm²; $\sigma_{0,2} \geqslant 27$ kgf/mm²; $\delta_5 \geqslant 30\%$; KCU ⩾ 15 kgf·m/cm² (caracteristicile mecanice indicate corespund temperaturii de +20°C).

Tabela 3

REALIZĂRI RECENTE DE OȚELURI TURNATE ANTICOROSIVE* (Anglia și S.U.A.)

Caracteristici		Tipul de oțel				
		22/5 Cr/Ni 0,07% C	22/5/3 Cr/Ni/Mo 0,07%C	25/5/2/3 Cr/Ni/Mo/Cu 0,04%C	18/8 Cr/Ni (BS 1631A)	18/8/3 Cr/Ni/Mo (BS 1632D)
Caracteristici mecanice la +20°C	Starea	în stare brut turnată	în stare brut turnată	călit	recopt	recopt
	σ_r, kgf/mm²	66,0	66,0	97,0	56,9	59,7
	$\sigma_{0,2}$, kgf/mm²	43,5	43,5	69,5	22,5	24,6
	δ, %	30	30	18	50	45
	Energia de rupere Izod, kgf.m	4,14	4,14	2,07	124,20	11,04
	Duritatea HB	240	240	300	180	200
Rezistența la coroziune în soluție de	2% H_3PO_4 (la punctul de fierbere)	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001
	1% clorură lactică (la punctul de fierbere)	0,060	0,009	0,002	0,132	0,008
	10% H_2SO_4 (rece)	0,006	0,002	0,001	0,100	0,002

* Hicks, H. R. În: Chem. Process Engng., Anglia, **50**, nr. 11 1969, p. 70.

Tabela 4

OȚELURI REFRACTARE TURNATE, RECENT REALIZATE ȘI STANDARDIZATE* (S.U.A.)

Caracteristici mecanice				Oțeluri recent realizate		Oțeluri standard	
				20/30 Cr/Ni/Nb 0,1%C	24/24/1,5 Cr/Ni/Nb 0,3%C	25/20 Cr/Ni 0,4%C (ASTM A 351-HK 40)	20/40 Cr/Ni 0,4%C (ASTM A 297-HU)
Caracteristici mecanice de scurtă durată la +20°C	În stare brut turnată	σ_r, kgf/mm²		47,1	58,3	46,4	49,2
		$\sigma_{0,2}$, kgf/mm²		18,3	27,4	26,0	27,4
		δ, %		40,0	20,0	15,0	8,0
	Îmbătrînire la 750°C timp de 100 h	σ_r, kgf/mm²		50,6	63,0	53,6	51,3
		$\sigma_{0,2}$, kgf/mm²		19,7	30,0	30,9	29,5
		δ, %		30,0	12,0	4,0	4,0
Caracteristici mecanice de lungă durată	Rezistența tehnică de durată $\sigma_{r/1\,000}$, kgf/mm²	la temperatura, °C, de:	750	7,39	—	—	—
			850	4,27	5,90	5,20	4,22
			900	3,30	4,50	3,80	2,74
			1 000	—	2,32	1,97	1,12
	Rezistența tehnică de durată $\sigma_{r/10\,000}$, kgf/mm²		750	5,48	—	—	—
			850	3,02	4,29	3,65	2,53
			900	2,11	3,09	2,60	1,58
			1 000	—	1,33	1,19	0,60
Caracteristici mecanice de lungă durată	Limita tehnică de fluaj $\sigma_{0,0001/1}$, kgf/mm², min	la temperatura, °C, de:	750	5,55	—	—	—
			850	3,09	—	4,50	3,51
			900	2,25	—	3,30	2,46
			1 000	—	—	1,62	1,12
	Lungirea specifică la rupere $\varepsilon_{r/1\,000}$, %, circa		750	50	—	—	—
			850	50	13	3	5
			900	—	—	2	2
			1 000	—	20	4	2

* Hicks, H. R. În: Chem. Process Engng., Anglia, **50**, nr. 11, 1969, p. 70.

Tabela 5

CARACTERISTICILE MECANICE ALE ELEMENTELOR TUBULARE (țevi, tuburi, corpuri cilindrice etc.) DIN OȚELURI ÎNALT ALIATE TURNATE CENTRIFUGAL (pentru cîteva aliaje tipice)* (Anglia, S.U.A.)

Tipul oțelului (aliajului)	Starea	Caracteristici mecanice la + 20°C				
		tipul de epruvetă (diametru, in)	direcția	σ_r kgf/mm²	$\sigma_{0,5}$ kgf/mm²	δ, %
17/14/3 Cr/Ni/Mo, 0,06%C	În stare brut turnată	4 5	Longitudinal	50,50	21,50	61
		4,5	Transversal	51,30	21,80	58
		4,5	Radial	51,00	22,00	63
		10,00**	—	48,50	20,65	55
18/8 Cr/Ni 0,07%C (BS 1631A)		4,5	Longitudinal	58,30	23,90	55
		4,5	Transversal	59,10	24,20	53
		4,5	Radial	59,20	24,00	58
		10,0**	—	58,10	22,80	50
		BS 1631 A (min)	—	48,70	21,40	26
25/20 Cr/Ni 0,4%C (ASTM A 351-HK 40)		4,5	Longitudinal	56,80	32,30	22
		4,5	Transversal	57,00	32,20	20
		10,0**	—	48,80	30,90	15
		ASTM A 351-HK 40 (min)	—	43,90	24,60	10

* Hicks, H. R. În: Chem. Process Engng., Anglia, **50**, nr. 11, 1969, p. 67.
** Turnare statică

la temperaturi de 550—850°C în condițiile unei solicitări de lungă durată, deoarece în intervalul de temperaturi precizat, oțelul respectiv prezintă tendința de separare a fazei *sigma*, ceea ce face ca el să-și piardă tenacitatea și să devină fragil după răcirea la temperatura ambiantă [6]. Așadar, oțelurile de tip 4841 sînt utilizabile numai strict condiționat (supradimensionări ale elementelor tubulare, evitarea concentratorilor locali de eforturi unitare, evitarea șocurilor termice etc.).

Se precizează [1] că oțelurile crom-nichel de tip 25/12 și 25/20 sînt, de asemenea, sensibile la precipitarea carburilor în intervalul de temperaturi 500—800°C și pînă în momentul de față nu s-a putut stabili în mod cert dacă fragilizarea lor, despre care s-a vorbit anterior, este datorită separării fazei *sigma* sau precipitării carburilor. Se precizează totodată că, pentru oțelurile cu peste 20% Ni, pericolul de separare a fazei *sigma* în intervalul de temperaturi 500—800°C nu mai apare, însă după îmbătrînire apare pericolul precipitării intergranulare și intragranulare a carburilor.

În anul 1968, pentru elementele tubulare ale cuptoarelor de cracare din instalațiile de piroliză a început să fie folosit oțelul crom-nichel de tip 20/22 cu circa 0,15% C, forjat, cu toate temerile care existau cu privire la tendința acestui oțel de a se oxida masiv și de a precipita carburi în cazul funcționării îndelungate sub sarcină la temperaturi ridicate. Cercetările experimentale, efectuate la scară industrială, nu au confirmat, însă, temerile menționate pentru durate de serviciu (maxime) de circa 5 000—6 000 h [6].

În anul 1969, firma Sandviken (Suedia) a elaborat [2] oțelul Sanicro 31, care este un oțel laminat (în țevi) crom-nichel de tip 21/31, tenace, anticorosiv și rezistent corespunzător la temperaturi înalte (tabela 7). În comparație cu oțelurile crom-nichel de tip 25/20, oțelul Sanicro 31 are o mai bună rezistență la coroziunea fisurantă, fiind indicat, în primul rînd, pentru execuția acelor elemente tubulare (colectoare, racorduri de ieșire etc.) în care, la oprirea cuptorului (de reformare), se produc condensări. Tenacitatea oțelului Sanicro 31 este așa de bună, încît blocarea unui racord de ieșire, în caz de avarie, este posibil să fie realizată prin simpla turtire (aplatisare) a țevii. Se precizează că țevile din oțelul Sanicro 31 se realizează la diametre exterioare de pînă la 200—250 mm. Se precizează, de asemenea, că, pentru elementele tubulare ale cuptoarelor din instalațiile de piroliză, lucrînd la temperaturi de 800—900°C și presiuni de 7—10 kgf/cm² s-au folosit cu succes [2] oțeluri laminate crom-nichel de tip 25/20 și 21/31, ultimul fiind similar oțelului Sanicro 31.

Întrucît elementele tubulare turnate static sau centrifugal din oțeluri (cu circa 0,4% C) refractare au o rezistență la fluaj mai mare decît cea corespunzătoare elementelor tubulare laminate din oțeluri (cu circa 0,1% C) refractare aproximativ echivalente, în 1969—1970 s-a trecut la utilizarea, aproape generalizată pe plan internațional [1, 3, 5, 6], în construcția de cuptoare pentru instalațiile de piroliză a oțelurilor refractare turnate. Trecerea la generalizarea acestei din urmă soluții tehnice a fost determinată, însă, nu numai de considerente privind rezistența la fluaj, ci de considerente generale tehnico-economice, privind fiabilitatea sistemelor de elemente tubulare lucrînd timp îndelungat sub sarcină la temperaturi ridicate, în condițiile unei puternice coroziuni. Practic, s-a constatat că, la temperaturi interioare de peste 800°C, apare pericolul distrugerii elementelor tubulare în discuție, în urma carburării zonelor lor interioare [4]. Tot practic s-a constatat, de asemenea, că

Tabela 6

OȚELURI REFRACTARE TURNATE (R. F. a Germaniei, Austria)

Numărul de catalog al materialului (Werkstoff Nr.)	Marca oțelului		Starea în care se livrează materialul	Caracteristici mecanice, kgf/mm² sau %										Structura după tratamentul termic
	conform DIN (R.F. a Germaniei)	comercială (Böhler)		la temperatura standard normală de +20°C			$\sigma_{1/1000}$ (valori minime) la temperatura, °C, de;							
				σ_r	HB	δ_5	600	700	800	900	1 000	1 100	1 200	
~ 4 825	GX 25 CrNiSi 18 9	Antitherm FG	Călit (1020—1070°C, răcire în apă)	45—65	~ 160	15	8,0	3,5	1,6	—	—	—	—	Austenitică
4 826	GX 40 CrNiSi 22 9	Antitherm FFG	Călit (1100—1130°C, răcire în apă)	45—65	~ 180	12	9,0	4,0	1,7	0,7	0,3	—	—	Austenitică cu carburi
4 849	GX 15 CrNiSi 25 20	Antitherm FFBGN	Călit (1100—1150°C, răcire în apă)	45—65	~ 160	25	—	4,5	2,0	0,9	0,4	0,12	—	Austenitică cu carburi
4 846	GX 40 CrNiSi 26 14	Antitherm FFBG	Călit (1100—1150°C, răcire în apă)	45—65	~ 180	8	—	—	2,3	1,1	0,5	0,12	0,05	Austenitică cu carburi
—	GX 10 CrNiNb 20 33	VG 745 N*	—	50	$\sigma_{0,2} = 20$	20	—	—	—	—	—	—	—	—

Numărul de catalog al materialului (Werkstoff Nr.)	Compoziția chimică, % (informativ)				γ +20°C kgf/dm³	Caracteristici fizice					λ +20°C, $\frac{cal}{cm.s.°C}$	$c_p^{+20°C}$, $\frac{cal}{g°C}$
	C	Si	Cr	Ni		$10^6\alpha$, în mm/mm °C, la temperatura, °C, cuprinsă între +20 și:						
						400	600	800	1 000	1200		
~ 4 825	0,10	1,2	18,0	9,0	7,8	18,0	18,5	19,0	—	—	0,035	0,12
4 826	⩽ 0,40	2,3	22,0	9,0	7,8	17,5	—	18,5	19,5	—	0,035	0,12
4 849	0,15	1,7	25,0	20,0	7,8	17,5	—	18,5	19,5	—	0,035	0,12
4 846	⩽ 0,40	2,3	26,0	14,0	7,8	17,5	—	18,5	19,0	19,5	0,035	0,12
VG 745 N	0,10	0,6	20,0	33,0	8,0	16,0	—	17,0	18,0	19,5	0,035	—

* Firma Schmidt und Clemens (R. F. a Germaniei). Din oțelul respectiv se execută elemente tubulare turnate centrifugal.

Observații 1. Pentru oțelul W 4846: $\sigma^{800}_{1/10\,000} = 1,5$ kgf/mm²; $\sigma^{800}_{1/100\,000} = 0,3$ kgf/mm²; $\sigma^{900}_{1/10\,000} = 0,6$ kgf/mm²; $\sigma^{900}_{1/100\,000} = 0,15$ kgf/mm²; $\sigma^{800}_{r/1\,000} = 4,0$ kgf/mm²; $\sigma^{800}_{r/10\,000} = 2,0$ kgf/,mm²;

$\sigma^{800}_{r/100\,000} = 1,0$ kgf/mm²; $\sigma^{900}_{r/1\,000} = 1,3$ kgf/mm²; $\sigma^{900}_{r/10\,000} = 0,6$ kgf/mm²; $\sigma^{900}_{r/100\,000} = 0,25$ kgf/mm².

2. Se recomandă utilizarea următoarelor procedee de sudare și tipuri de electrozi sau sîrmă.

Tabela 6 *(continuare)*

Numărul de catalog al materialului (Werkstoff Nr.)	Sudabilitate	Electrozi sau sîrmă de sudură		Observații
		sudare electrică prin procedeul clasic	sudare prin procedeul WIG (TIG)	sudare prin procedeul MIG	
~ 4 825	Bună	Böhler FOX SAS 2	Böhler SAS 2–IG	—	Se va evita sudarea cu flacără oxigaz. Piesele cu grosimi de perete de peste 20 mm se vor preîncălzi la 200°C
4 826	Bună	Böhler FOX FF Böhler FOX FFB	Böhler FF-IG Böhler FFB-IG	—	
4 849	Bună	Böhler FOX FFB	Böhler FFG-IG	—	
4 846	Bună	Böhler FOX FFB	Böhler FFB-IG	—	
4 841	Bună	Böhler FOX FFB	Böhler FFB-IG	—	Pentru table de grosimi mici poate fi utilizată sudarea prin puncte sau cu fascicul de electroni
VG 745 N	Bună	—	—	—	

Tabela 7

REZISTENȚA MECANICĂ LA TEMPERATURI RIDICATE A OȚELULUI ALIAT SANICRO 31*

Temperatura, °C	Limita tehnică de curgere $\sigma_{0,2}$, kgf/mm² min.	Rezistența tehnică de durată, kgf/mm², circa	
		σ_r/10 000	σ_r/100 000
200	14,0	—	—
300	13,0	—	—
400	12,0	—	—
500	11,5	—	—
600	11,0	16,1	12,4
700	10,0	6,5	4,4
800	—	2,9	1,9
900	—	1,1	0,65

* Oțel suedez (Sandviken), cu 0,04%C, 21%Cr și 31%Ni (Edström J.O. ș.a. În: Ind. Pétrole Eur., Gaz-Chim., Franța, **38**, nr. 407, 1970, p. 57).

elementele tubulare cu suprafețe interioare brute, neprelucrate, sînt mult mai sensibile la carburare* și, deci, au o durată de serviciu mai mică decît cele cu suprafețe interioare prelucrate [7]. Pe baza acestor rezultate practice, pentru cuptoarele din instalațiile de piroliză, în ultimii circa doi ani s-a trecut la utilizarea pe scară largă a elementelor tubulare cu suprafețe interioare prelucrate, avantajele tehnico-economice ale elementelor tubulare turnate fiind evidente**, din acest punct de vedere, în comparație cu cele laminate sau forjate. De altfel, trebuie precizat că, datorită excelentelor lor performanțe tehnice (structură brută omogenă, caracteristici mecanice ridicate și uniforme*** etc. — tabela 5), elementele tubulare turnate centrifugal au fost incluse în standardele și codurile americane și britanice**** încă de acum circa 10—15 ani, cu care ocazie au fost elaborate și primele specificații referitoare la controlul și inspecția lor tehnică periodică.

Unele indicații cu privire la utilizarea actuală a elementelor tubulare turnate centrifugal din oțeluri înalt aliate reprezentative sînt date — după H i c k s [3] — în tabela 8, domeniile de utilizare pentru cîteva dintre tipurile de oțeluri refractare fiind precizate sugestiv — după N a u d e t [1] — în figura 1. Se precizează că oțelurile de tip Cr/Ni/Nb 24/24/1,5 cu 0,3% C și Cr/Ni/Nb 20/30 cu 0,1%C au fost elaborate din necesitatea de a înlocui oțelurile de tip Cr/Ni 25/20 cu 0,4%C și 18/37 cu 0,4%C, ale căror performanțe tehnice deveniseră modeste sau chiar necores-

* Carburarea suprafeței interioare a elementelor tubulare se soldează cu o „îndepărtare" de material și, deci, o micșorare a grosimii de perete efective (pe suprafața interioară se formează mari „depozite" de țundăr).

** În multe cazuri, în condițiile unei exploatări normale, durata de serviciu s-a dublat sau chiar s-a triplat (a crescut de la circa 5 000—6 000 h, în cazul oțelurilor laminate, la circa 10 000—15 000 h și chiar 20 000 h), compensîndu-se cu prisosință cheltuielile suplimentare (de altfel, destul de mici) de fabricație.

*** Practic aceleași după toate direcțiile.

**** ASTM Standards A 362/A 451/A 452; proiectul britanic de standard (British Standard Specification) pentru elementele tubulare turnate centrifugal din oțelurile aliate Cr/Ni sudabile; ASME/ASTM Pressure Vessel Codes, Sections II, III și VIII (care include și Code Case N9); ASA B31.3 Petroleum Refinery Piping.

Tabela 8

UTILIZAREA ELEMENTELOR TUBULARE (țevi, tuburi, corpuri cilindrice etc.) DIN OȚELURI ÎNALT ALIATE TURNATE CENTRIFUGAL*

Industria	Procesul tehnologic, produsul sau utilajul	Domeniul de utilizare (valori aproximative)		Tipuri de oțeluri turnate și simbolizate			Recomandări de utilizare
		temperatură, °C	presiune, kgf/cm²	tipuri de oțeluri înalt aliate	conform standardelor: Anglia (BS)	conform standardelor: S.U.A. (ASTM)	
Petrochimică	Cuptoare de reformare și cracare (etilenă, metanol, amoniac, hidrogen, sulfură de carbon)	600—1200	de la presiunea atmosferică pînă la circa 40	20/8 Cr/Ni; 0,3%C 20/15 Cr/Ni; 0,3%C 25/20 Cr/Ni; 0,2—0,5%C 18/37 Cr/Ni; 0,4%C 20/30 Cr/Ni/Nb; 0,1%C 24/24/1,5 Cr/Ni/Nb; 0,3%C 25/35 Cr/Ni; 0,2—0,5%C	1648D — 4238FC 4238H2C — — —	A 297-HF — A 351-HK 40 A 297-HT/HU — — —	Elemente tubulare, coturi de întoarcere, colectoare, piese de legătură și piese fasonate pentru cuptoarele tubulare din instalațiile de reformare și cracare etc.
Chimică	Lichefierea gazelor	pînă la —200	de la presiunea atmosferică pînă la circa 210	18/8 Cr/Ni; 0,03%C 18/8 Cr/Ni 18/8/1 Cr/Ni/Nb 18/8/3 Cr/Ni/Mo	1631C 1631A 1631B 1632B/D	A 351-CF 3 A 351-CF 8 A 351-CF8C A 351-CF8M	În construcția de recipiente, vase acumulatoare, absorbere, aparate de schimb de căldură, autoclave etc.
	Acizi și săruri organice și anorganice, produse alimentare, produse lactate, fabrici de bere	de la temperatura ambiantă pînă la500	de la presiunea atmosferică pînă la circa 175	18/8 Cr/Ni 18/8/1 Cr/Ni/Nb 18/8/3 Cr/Ni/Mo 22/5 Cr/Ni 22/5/3 Cr/Ni/Mo 25/5/2/3 Cr/Ni/Mo/Cu 20/29/3/4 Cr/Ni/Mo/Cu	1631A 1631B 1632B/D — — — —	A 351-CF 8 A 351-CF8C A 351-CF8M — — ACI CD4MCu A 351-CN7M	În construcția de preîncălzitoare, echipament de măsurare, recipiente, conducte de transfer, reactoare, armături de reglare, amestecătoare, evaporatoare, autoclave etc.
Metalurgică	Elaborare, turnare, rafinare, distilare, extracție	400—1200	de la presiunea atmosferică pînă la circa 45	20/8 Cr/Ni; 0,3%C 25/12 Cr/Ni; 0,3%C 29/9 Cr/Ni; 0,3%C 27/2 Cr/Ni; 0,4%C 25/20 Cr/Ni; 0,4%C 28/15 Cr/Ni; 0,4%C 20/40 Cr/Ni; 0,4%C 25/35 Cr/Ni; 0,4%C 25/45/2 Cr/Ni/W; 0,5%C 25/30/2/2 Cr/Ni/W/Co; 0,5%C	1648D 1648E 1648B2 1648B1 4238FC — 4238HK/H2C — — —	A 297-HF A 297-HH A 297-HE A 297-HC A 297-HK A 297-HI A 297-HU — — —	Retorte, elemente tubulare de încălzire, suporturi etc.
Energetică nucleară	Sisteme generale de control	200—700	5—20	18/8/1 Cr/Ni/Nb 18/8/3 Cr/Ni/Mo	1631B 1631B/D	A 351-CF8C A 351-CF8M	Dispozitive de susținere, echipament de control etc.
Textilă Celuloză și hîrtie poligrafică Coloranți	Procese tehnologice specifice	de la temperatura ambiantă pînă la200	Atmosferică	18/8 Cr/Ni 18/8/1 Cr/Ni/Nb 18/8/3 Cr/Ni/Mo 22/5 Cr/Ni 22/5/3 Cr/Ni/Mo 25/5/2/3 Cr/Ni/Mo/Cu 20/29/3/4 Cr/Ni/Mo/Cu	1631A 1631B 1632B/D — — — —	A 351-CF8C A 351-CF8C A 351-CF8M — — ACI CD4MCu A 351-CN7M	Elemente de utilaje specifice

* Hicks, H.R. În: Chem. Process Engng., Anglia, **50**, nr. 11, 1969, p. 68.

punzătoare, în unele cazuri, față de cerințele deosebit de exigente ale proceselor tehnologice moderne specifice industriei petrochimice [3]. Se precizează, de asemenea, că oțelurile de tip Cr/Ni/Nb 24/24/1,5 cu 0,3%C și Cr/Ni/Nb 20/30 cu 0,1%C au o rezistență la fluaj mare, superioară oțelurilor de tip Cr/Ni și nu își pierd tenacitatea după utilizarea îndelungată sub sarcină la temperaturi de 700—1 050°C și, respectiv, 650—850°C, rezistența lor mecanică la șocuri termice fiind corespunzătoare [3].

Pentru elementele tubulare care fac obiectul lucrării de față, prin *șoc termic* se înțelege [1], în general, răcirea rapidă (cu viteze de răcire mai mari de 30°C/h) de la o temperatură depășind 900°C pînă la temperatura normală, asemenea situații putînd apărea în cazul opririlor forțate ale instalațiilor tehnologice, al stropirii cu apă a elementelor aflate în stare de funcționare, a elementelor aflate în stare de funcționare parțial în cuptoare și parțial în afara cuptoarelor (partea din afară fiind sau nu corespunzător izolată termic), a elementelor necorespunzător izolate termic și supuse acțiunii factorilor atmosferici etc. Șocurile termice sînt deosebit de periculoase, ele generînd ruperi neașteptate ale unor piese importante. Oțelurile înalt refractare comune, de regulă, au o rezistență mecanică redusă la șocuri termice, fisurînd cu mare ușurință, din care motiv se recomandă evitarea utilizării în construcția de elemente tubulare pentru cuptoarele din instalațiile de piroliză a oțelurilor cu structură aciculară și a celor prezentînd

o deosebită sensibilitate la precipitarea carburilor. Aşa cum s-a precizat anterior, oţelurile înalt aliate deformabile (laminate, forjate) prezintă o bună rezistenţă mecanică la şocuri termice numai pînă la anumite temperaturi.

Carburarea aliajelor Cr — Ni — Fe este definită [1], în general, ca reprezentînd o reacţie de natură foarte complexă, strîns legată de fenomenele de oxidare, a fazei gazoase cu metalul de bază. Problemele carburării elementelor tubulare sînt deosebit de importante în cazul cuptoarelor de etilenă, efectele fenomenelor de carburare diminuîndu-se atunci cînd temperatura de ieşire a gazelor depăşeşte 800°C, iar randamentul în etilenă depăşeşte 22%. În condiţiile de lucru specifice cuptoarelor din instalaţiile de piroliză, elementele tubulare sînt sensibile la carburare, indiferent de procedeul prin care ele au fost executate. Se va reţine însă că, din punctul de vedere al intensităţii şi efectelor carburării, elementele tubulare turnate centrifugal au o comportare mult mai favorabilă decît cele laminate. În prezent, combaterea fenomenelor de carburare se consideră realizabilă şi economic avantajoasă atît prin alegerea corespunzătoare a tipului de oţel refractar, cît şi prin prelucrarea mecanică fină (rugozitate de ordinul a circa 70 μm) a suprafeţei interioare a elementelor tubulare.

Elementele tubulare lucrînd la temperaturi înalte ale cuptoarelor din instalaţiile tehnologice petrochimice includ: ţevile serpentinelor, colectoarele, piesele fasonate (coturi, teuri, ramificaţii, reducţii), coturile de întoarcere şi conurile*.

În prezent, ţevile şi corpurile cilindrice cave, în general, se execută [1, 3] prin turnare centrifugală, procedeu care asigură o structură favorabilă, din punctul de vedere al comportării la fluaj, sănătoasă, fără defecte chiar la scară microscopică. Dimensiunile uzuale de fabricaţie sînt următoarele: lungimi de la 1,5 pînă la 5,5 m, diametre exterioare de la 75 pînă la 1 250 mm şi grosimi de perete de la 6 pînă la 152 mm. De menţionat faptul că, în cazul unor lungimi de fabricaţie mai mari de circa 5 m, elementele tubulare turnate centrifugal prezintă structuri necorespunzătoare, cu discontinuităţi şi incluziuni.

Colectoarele, care sînt deosebit de sensibile la şocuri termice, se execută, în mod obişnuit, din semifabricate-ţeavă turnate centrifugal. Teurile, ramificaţiile şi reducţiile se execută, de regulă, prin turnare centrifugală, iar coturile şi coturile de întoarcere se execută, în general, prin turnare statică. Conurile se execută, de asemenea, prin turnare centrifugală, care le conferă în plus şi o foarte bună rezistenţă mecanică la şocuri termice.

În figura 2 este prezentată schema principală a legăturilor dintre cuptoarele tubulare ale unei instalaţii de piroliză şi răcitoarele de gaze cracate (generatoare de abur de înaltă presiune) sau cicloanele de decocsare aferente lor. Principalele elemente, prin intermediul cărora se realizează legăturile respective, sînt următoarele: conul inferior al răcitorului-generator de abur, ramificaţia (pantalonul) de pe conducta de transfer, tubulatura, flanşele şi armăturile corespunzătoare.

După circa 8 600 ore de funcţionare sub sarcină, în circuitul tehnologic schematizat principial în figura 2 apar — într-un interval de timp relativ scurt — următoarele surse principale de avarii:

— fisurări sau amorse de fisurare dinspre exterior către interior, la partea de jos a conului inferior al răcitoarelor de gaze cracate, localizate mai ales în zona cusăturii sudate dintre flanşă şi elementul tronconic de legătură;

* În limbajul practic sînt denumite conusuri.

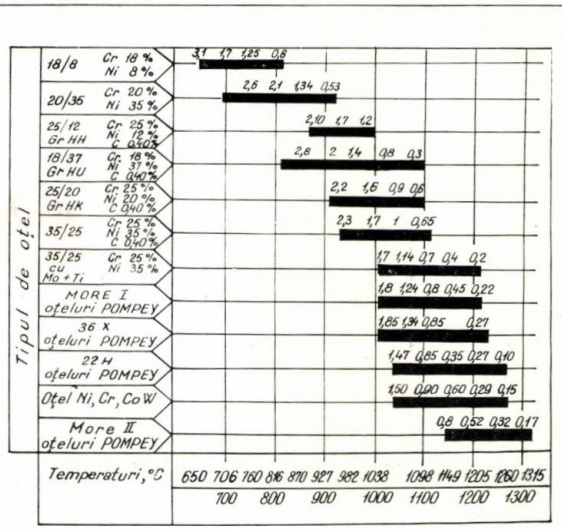


Fig. 1. Domeniile de utilizare pentru cîteva tipuri de oţeluri refractare.

Observaţie. Cifrele menţionate reprezintă limita tehnică de fluaj $\sigma_{1/10\,000}$, în kgf/mm², la temperaturile respective.

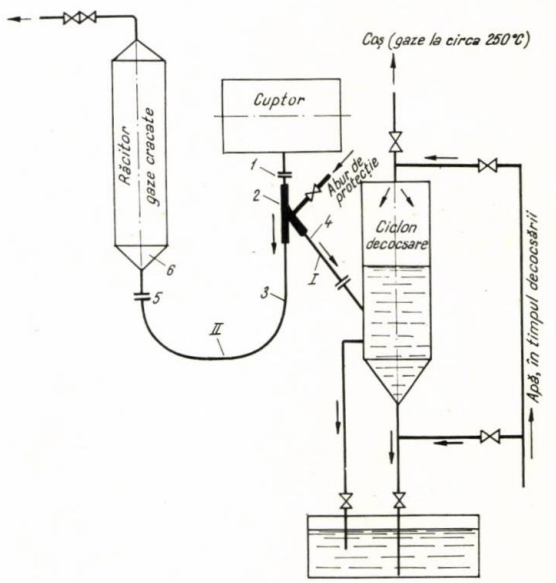


Fig. 2. Schema principială a legăturilor cuptor-răcitor şi cuptor-ciclon:

1 — îmbinarea prin flanşe dintre ramificaţie şi serpentina tubulară; *2* — ramificaţia (pantalonul); *3* — conducta de transfer; *4* — conducta de decocsare; *5* — îmbinarea prin flanşe dintre conducta de transfer şi răcitorul de gaze cracate (generatorul de abur de înaltă presiune); *6* — conul inferior al răcitorului de gaze cracate.

Faza	Situaţia traseelor	
	I	II
Regim normal de funcţionare	Nu funcţionează, dar au loc scăpări reduse de gaze şi condensări	Funcţionează la temperaturi de 790—850°C (gaze cracate)
Decocsare	Funcţionează la temperatura de circa 750°C (aer, abur, cocs)	Nu funcţionează

— mari deformații și fisurări ale tuturor cămășilor metalice interioare;

— mari deformații ale tuturor inelelor de ghidare;

— fisurări în formă de rețea, dintre care unele străpunse, ale tuturor ramificațiilor*, atît în zona cusăturilor sudate de legătură cu conducta de transfer și conducta de decocsare, cît și în zona intersecției celor două brațe ale ramificației;

— fisurări ale contraflanșelor aferente conului inferior al răcitoarelor de gaze cracate, fisurile respective fiind superficiale în majoritatea cazurilor;

— la dispozitivele de susținere elastică a serpentinei tubulare din radiația cuptoarelor apar ruperi fisurante în zona de îmbinare prin sudarea tijei cu furca găurită;

— măsurările efectuate (cu ajutorul ultrasunetelor și, respectiv, cu ciocanul Poldi) după circa 8 600 ore de serviciu arată că grosimile de perete ale elementelor (țevi, coturi de întoarcere) serpentinei tubulare a cuptoarelor nu se modifică simțitor față de valorile de referință, însă duritatea Brinell a materialelor din care s-au executat țevile din radiație cresc cu mult (în unele cazuri HB > 270) față de valorile normale (tabela 2) și cele de referință (de ordinul HB $\cong$ 215) creșteri sensibile ale durității Brinell se constată, de asemenea, la toate elementele componente ale circuitelor tehnologice schematizate principial în figura 2.

Studierea experienței acumulate pe plan internațional [1—4], în domeniul construcției și exploatării cuptoarelor tubulare specifice instalațiilor de piroliză, au permis conturarea următoarelor cauze principale (unele probabile, altele certe) ale defecțiunilor:

— utilizarea unor oțeluri sensibile la șocuri termice, cu caracteristici fizico-mecanice și comportare necorespunzătoare pentru funcționarea îndelungată sub sarcină la temperaturile (de circa 700—850°C) impuse prin natura procesului tehnologic**; se precizează că intervalul de temperaturi în care se produce separarea fazei *sigma* pentru oțelurile utilizate de tip Cr/Ni 25/20 este de circa 600—850°C;

— adoptarea de soluții constructive care nu evită concentratorii locali de eforturi unitare și care nu asigură în mod corespunzător dilatarea liberă a sistemelor (deci nu evită solicitările termice cu eforturi unitare foarte mari) și cărora la oprire le corespund viteze de răcire periculos de mari, iar la funcționarea în regim le corespund gradiente de temperatură, de asemenea, periculos de mari;

— injectarea aburului de protecție în ramificație (fig. 2), care generează gradiente de temperatură de pînă la 500°C între interiorul și exteriorul peretelui ramificației, provocînd astfel solicitări termice cărora le corespund eforturi unitare neobișnuit de mari;

— generarea, în diferite împrejurări și condiții (opriri forțate, frecvent repetate, mai ales în perioada de pornire; opriri și porniri dese, cauzate de apariția unor avarii; opriri și porniri realizate cu gradiente de temperatură mari; izolare termică și protecție contra acțiunii factorilor atmosferici necorespunzătoare etc.), a șocurilor termice.

În legătură cu avariile care pot să apară în cazul țevilor și al coturilor de întoarcere ale serpentinei tubulare din secția de radiație a cuptoarelor, s-a stabilit [6] că ele pot fi generate, în principal, de fenomenele de eroziune locală și carburare locală sau generalizată, acest din urmă fenomen prezentînd un deosebit grad de periculozitate, mai ales pentru ultimele 2—3 țevi de ieșire din radiație. S-a apreciat, de asemenea că, în condițiile unei exploatări normale, fără incidente deosebite, durata de serviciu a țevilor din secția de radiație ar putea să ajungă la circa 7—10 ani, cu excepția ultimelor 2—3 țevi de ieșire din radiație, a căror durată de serviciu s-a apreciat că nu va putea depăși 2,0—2,5 ani [6]. În cazul acestor din urmă țevi, carburarea este mult mai rapidă și, în momentul cînd ea afectează 60—70% din grosimea peretelui, fisurarea țevilor respective devine iminentă [4].

Pentru evitarea surselor de avarii enumerate anterior și rezolvarea favorabilă a tuturor problemelor de exploatare în continuare a cuptoarelor de cracare din instalațiile de piroliză, se impun următoarele măsuri:

— înlocuirea tuturor oțelurilor necorespunzătoare cu oțeluri noi, alese în concordanță cu rezultatele pozitive ale experienței acumulate în prezent pe plan internațional (tabelele 3—6, 8), ca, de exemplu, oțelul (turnat) refractar german GX 10 CrNiNb 20 33 (tabela 6);

— înlocuirea treptată a elementelor tubulare și a pieselor de îmbinare laminate, forjate sau turnate static, cu elemente tubulare și piese de îmbinare turnate centrifugal;

— evitarea opririlor și a pornirilor forțate, cu gradiente mari de temperatură, opririle și pornirile normale (în număr de circa 6—8 pe an) urmînd să fie făcute cu viteză de răcire de cel mult 30°C/h, pentru a se preveni șocurile termice și, deci, solicitările foarte mari care corespund acestora;

— îmbunătățirea izolației termice (executate din șnur de azbest, în strat dublu) a tuturor elementelor tubulare și realizarea de casete termoizolante detașabile pentru îmbinările prin flanșe, în scopul protejării acestora împotriva acțiunii factorilor atmosferici;

— organizarea unui control tehnic periodic sever și sistematic, atît pentru elementele tubulare în discuție, cît și pentru celelalte elemente constructive ale cuptoarelor de cracare din instalațiile de piroliză, în scopul depistării imediate a surselor de avarii și al urmăririi permanente a evoluției fenomenelor de eroziune a coturilor sau de carburare a țevilor de radiație.

* A căror grosime de perete este de circa 25 mm.

** Inițial, alegerea oțelurilor respective putea fi parțial justificată prin existența unor condiții de lucru relativ blînde. Între timp, procesele tehnologice de cracare a benzinei au făcut un salt de circa 100°C în adîncimea de cracare, surprinzînd din punctul de vedere al realizării și utilizării unor oțeluri care să corespundă condițiilor de lucru mai severe.

Bibliografie

1. Naudet, M. J. În: L'Industrie du Pétrole en Europe, Gaz-Chimie, Franța, **38**, nr. 407, 1970, p. 61—65.
2. Edström, J. O., Carlén, J. C. și Kämpinge, E. În: L'Industrie du Pétrole en Europe, Gaz-Chimie, Franța, **38**, nr. 407, 1970, p. 55—58.
3. Hicks, H. R. În: Chemical and Process Engineering, Anglia, **50**, nr. 11, 1969, p. 67—70, 75.
4. Müller, K. Carburization of pyrolisys tubing for ethylene production. Reprinted from NICKEL-BERICHTE, International Nickel, The International Nickel Company, Inc., New York., iun., 1968.
5. * * * Schleuderguss für Druckführende Teile in der Petrochemie. Werkstoffblatt. Schmidt und Clemens, GmbH (R. F. a Germaniei), iul., 1970.
6. * * * Documentația tehnică întocmită de către serviciul „Control instalații" de la Combinatul petrochimic—Pitești cu privire la fisurarea elementelor tubulare ale cuptoarelor de cracare din instalația de piroliză.
7. Heinze H. În: Chem. Technik, **21**, nr. 12, 1969, p. 766—769.
8. Pavel, A. Materiale și rezistențe admisibile folosite în construcția de utilaje pentru industria petrolieră prelucrătoare și petrochimică. București, Ed. didactică și pedagogică, 1967.

Egon Trattner

PLANUL SCHEMEI TEHNOLOGICE — INSTRUMENT UTIL IN PROIECTAREA ORGANIZĂRII ȘTIINȚIFICE A MUNCII*

După cum se știe, felul în care este conceput fluxul tehnologic al unui proces de fabricație determină întregul eșafodaj al documentației tehnice (arhitectură, rezistență, instalații etc). Schițarea acestui flux se realizează în practica proiectării cu ajutorul planurilor de scheme tehnologice.

Planul schemei tehnologice constituie, de fapt, o simulare grafică a procesului de fabricație, un model ce reflectă într-o formă simbolizată direcția, volumul și transformările suferite de obiectele muncii, datorită acțiunii pe care o exercită asupra lor mijloacele de muncă; ca atare planul schemei tehnologice oglindește — în forma sa actuală — dinamica mijloacelor de producție.

În această situație se pune în mod întemeiat întrebarea de ce nu ar reflecta un astfel de plan întreaga mișcare a forțelor de producție care concură la realizarea producției.

De fapt, din întreaga simbolizare redată în plan lipsește numai marcarea forței de muncă. Aceasta este cu atît mai paradoxal, cu cît forța nevie, adică motoarele necesare mecanizării sau dispozitivele destinate automatizării unor operații (care înlocuiesc forța vie — umană — de muncă) se marchează, de obicei**, pe planul schemei tehnologice cu puterea lor instalată sau cu alte caracteristici tehnice.

În practica actuală de proiectare, numărul forței de muncă se stabilește, în general, empiric, fie prin asimilare cu procese asemănătoare, fie pe baza unor indici de consum de muncă pe unitatea de produs (adaptați proporțional la performanțele utilajelor proiectate etc). Evident, între o predicție astfel construită și realitatea ce va apare după punerea în funcțiune a obiectivului de investiție pot exista decalaje importante, de natură să stînjenească desfășurarea normală a procesului de producție.

În aceste condiții, considerăm necesar și posibil ca planul schemei tehnologice să-și amplifice capacitatea de reflectare a procesului de producție, includ zînd și modelarea organizării forței de muncă care conduce, supraveghează și deservește fabricația, precum și a aceleia care întreține și asigură repararea curentă a utilajelor; de asemenea, poate fi marcată pe plan și forța de muncă care gestionează și controlează cantitatea și calitatea materiilor prime și a produselor finite. Realizarea acestui deziderat devine cu atît mai util cu cît în felul acesta, în planul tehnologic, s-ar integra în mod veridic toate componentele forțelor de producție, în intercondiționarea lor dialectică, spațială și temporală.

Această lucrare își propune să prezinte tocmai modalitatea practică de utilizare a planului schemei tehnologice și ca instrument de organizare științifică a muncii.

★

În mod concret, forța de muncă recte locurile de muncă pe care le ocupă, poate fi amplasată pe plan (mai ales cînd se proiectează un proces tehnologic continuu) în funcție de zonele de conducere, deservire și supraveghere (cu caracterizarea lor simbolizată de nocivitate sau periculozitate), precum și în raport cu regimul de lucru adoptat (durata unui schimb, numărul de schimburi, zile lucrătoare pe an). Delimitarea zonelor se poate desemna prin linii întrerupte (— — — pentru zonele de conducere; —·—·— pentru zonele····· sau subzonele de supraveghere și deservire).

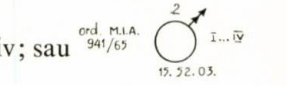
Forța de muncă poate fi marcată precis pe plan (ținînd seama — evident — de criteriile ergonomice ale amplasării ei) prin semne convenționale diferențiate după sex (folosindu-se simbolurile din biologie ♂ bărbat, ♀ femeie), după nivelul de studii (acesta marcîndu-se prin cercuri înscrise simbolurilor biologice, de exemplu 1 cerc ♂ studii elementare, 2 cercuri ♂ studii medii și 3 cercuri ♂ studii superioare), după funcție (funcțiile de conducere notîndu-se cu cercul interior plin ♂), precum și după profil și calificare (specificîndu-se dedesubtul simbolurilor codurile respective din recensămîntul profesiilor sau din indicatoarele tarifare). Necesarul numeric al forței de muncă pentru un schimb se va putea nota prin cifre arabe deasupra simbolului, iar pentru specificarea schimbului în care se solicită numărul respectiv de oameni se pot atașa în partea dreaptă a

* Comunicare prezentată la colocviul cu tema „Metode și tehnici de previziune, decizie și organizare" din 9 dec. 1971, organizat de Institutul de Cercetări Economice al Academiei de Științe Sociale și Politice a R. S. România, Centrul de Studii pentru organizarea și normarea muncii din Ministerul Muncii și Centrala Industrială de anvelope și articole tehnice din cauciuc.

** Cînd datorită complexității instalațiilor respective nu se întocmesc planuri speciale grefate de planurile de arhitectură și de flux tehnologic.

simbolurilor cifre romane de la I la IV. În stînga simbolului se poate marca semnul sau indicativul periculozității sau nocivității locului de muncă respectiv. Tabela 1 redă în mod sinoptic întregul sistem de simbolizare.

De pildă:

înseamnă că pe locul de muncă respectiv se lucrează în 3 schimburi, că în fiecare schimb este nevoie de 2 muncitori (bărbați) calificați în prepararea săpunului, adică zilnic în total 6 muncitori din profilul respectiv; sau 

reprezintă 2 topitori de grăsimi care — datorită căldurii și emanațiilor rău mirositoare — lucrează conform N.T.S. reglementat prin ord. M.I.A. nr. 941/1965, cîte 6 ore/schimb, deci în zona respectivă de muncă

Tabela 1

LEGENDA SIMBOLIZĂRII LOCURILOR ȘI ZONELOR DE MUNCĂ

Locuri de muncă				
pentru bărbați			pentru femei	
preferabil (pot fi înlocuiți cu femei)	exclusiv (peste 21 ani)	Funcții și studii	preferabil (pot fi înlocuite cu bărbați)	exclusiv (peste 21 ani)
		Funcții de execuție		
♂	♂	elementare*	♀	♀
♂	♂	medii	♀	♀
♂	♂	superioare	♀	♀
		Funcții de conducere		
♂	♂	medii	♀	♀
♂	♂	superioare	♀	♀

* Locuri de muncă interzise pentru tineri sub 16 ani:

băieți, fete

Notații definitorii

— în stînga simbolului:	semnele periculozității, de ex.
	sau
	semnele nocivității,
	sau
	ord. M.I.Ch
	Nr. și data NTS de ex. 21./N/66
— dedesubtul simbolului:	codurile specializării, de ex. 25.52.01
— în dreapta simbolului:	numărul de schimburi, de ex. I. . . III
— deasupra simbolului:	numărul de oameni necesari pt. un schimb, de ex. 5

Zonarea

Delimitarea zonei de conducere	— — — — — — — —
Delimitarea zonei de supraveghere și deservire	—·—·—·—·—·—·—·—
Delimitarea subzonei de supraveghere și deservire	.....

Tabela 4

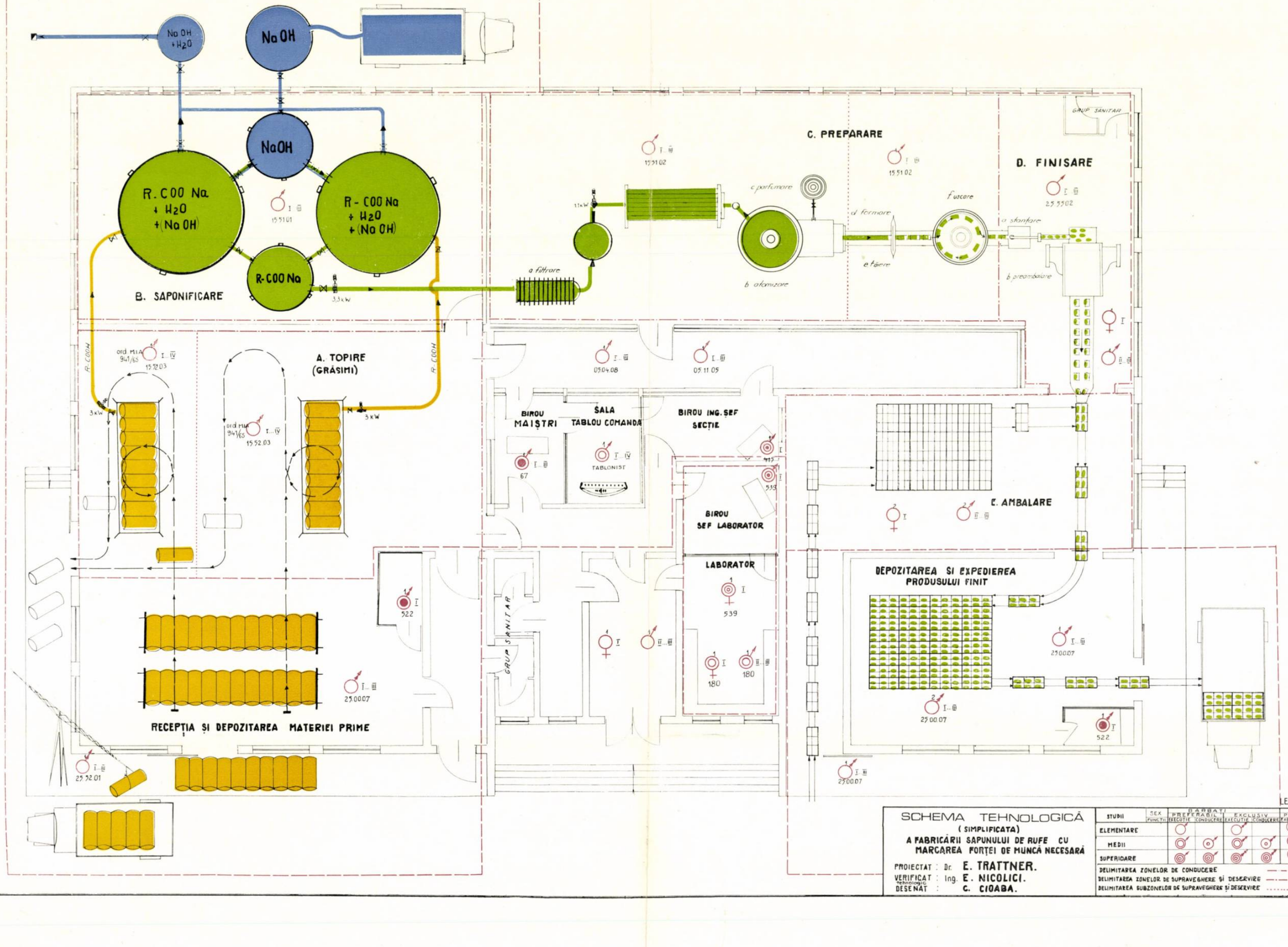
CALCULUL FORȚEI DE MUNCĂ, AL FONDULUI DE SALARII ȘI AL CONTRIBUȚIILOR CĂTRE ASIGURĂRILE SOCIALE

(pe exemplul simplificat al fabricării săpunului)

Regim de lucru — 300 zile/an

SARCINA	AMPLASAMENTUL		REGIMUL DE LUCRU		FORȚA DE MUNCĂ				FONDUL DE SALARII																Contribuțiile către ASIGURĂRI SOCIALE	
									necesar pt.		cîștigul individual					fond salariu lunar col. (4×9) lei	sporuri pt. condiții deosebite în muncă					TOTAL GENERAL FOND SALARII			11% as. col. 17 lei	cont nr.
	zona de supraveghere sau deservire	locul de muncă	durata unui schimb, ore	schimburi/zi nr.	denumirea funcției sau calificării *	cod nr. *	studii *	sex	1 schimb	nr. schimb col. (2×3)	salariu tarif. de încadr. lunar, lei	vechime medie			total lunar (col.5+8) lei		spor noapte		spor nocivitate			lunar col. (10+12+15) lei	anual (col. 16)* 12. lei	cont nr.		
												ani	%	lei			nr. om	15% as. col. lei	nr. om	lei/lună om	total col. 13×14 lei					
A	B	C	1	2	D	E	F	G	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	H	18	H
I. FABRICAȚIE	Secția fabricarea săpunului	—	8	1	Inginer Șef secție	415	S	B	1	1	2 800	10	5	140	2 940	2 940	—	—	—	—	—	2 940	35 280	520	3 881	520
	,,	—	8	3	Maistru pt. fabr. săpun.	67	M	B	1	3	2 100	15	7	147	2 247	6 741	1	315	—	—	—	7 056	84 672	520	9 314	520
	,,	Tablou de comandă	6	4	Tablonist	...	M	B	1	4	1 810	5	3	54	1 864	7 456	1	272	—	—	—	7 728	92 736	520	10 201	520
	,,	—	8	3	Lăcătuș mecanic de întreț. și rep. univ.	05.11.05	E	B	1	3	1 540	10	5	77	1 617	4 851	1	231	—	—	—	5 082	60 984	520	6 708	520
	,,	—	8	3	Electrician de întreț. și reparații	05.04.08	E	B	1	3	1 540	10	5	77	1 617	4 851	1	231	—	—	—	5 082	60 984	520	6 708	520
	A. Topitoria grăsimi	Palane	6	4	Topitor de grăsimi	15.52.03	E	B	2	8	1 112	4	3	33	1 145	9 160	2	334	8	75	600	10 094	121 128	500	13 324	520
	B. Saponificarea	Fierbătoare	8	3	Fierbător de săpun	15.51.01	E	B	1	3	1 489	10	5	74	1 563	4 689	1	223	3	50	150	5 062	60 744	500	6 682	520
	C. Prepararea săpunului	Filtrare, malaxare, atomizare	8	3	Preparator de săpun rufe	15.51.02	E	B	1	3	1 163	10	5	58	1 221	3 663	1	174	—	—	—	3 837	46 044	500	5 065	520
	,,	Formare, tăiere, uscare, ștanțare,	8	3	,,	15.51.02	E	B	1	3	1 163	7	5	58	1 221	3 663	1	174	—	—	—	3 837	46 044	500	5 065	520
	D. Preambalarea săpunului	Mașina de preambalat săpun	8	3	Mașinist amb. prod. solide	25.55.02	E	B	1	3	1 214	5	3	36	1 250	3 750	1	182	—	—	—	3 932	47 184	500	5 190	520
	,,	Supraveghere bandă transport	8	1	Muncit. necalif. I	—	E	F	1	1	959	3	—	—	959	959	—	—	—	—	—	959	11 508	500	1 266	520
	,,	,,	8	2	,,	—	E	B	1	2	959	3	—	—	959	1 918	1	144	—	—	—	2 062	24 744	500	2 722	520
	E. Ambalarea preambalator	Primirea lădițelor goale, umplerea lor și debitarea lăzilor pline	8	1	Manipulant I	—	E	F	2	2	1 100	5	3	33	1 133	2 266	—	—	—	—	—	2 266	27 192	500	2 991	520
	,,		8	1	,,	—	E	B	1	1	1 100	5	3	33	1 133	1 133	—	—	—	—	—	1 133	13 596	500	1 496	520
	,,		8	2	,,	—	E	B	3	6	1 100	5	3	33	1 133	6 798	3	495	—	—	—	7 293	87 516	500	9 627	520
	TOTAL ...								19^{16B}_{3F}	46^{43B}_{3F}	2 1149	x	x	853	22 002	64 838	14	2 775	11	x	750	68 363	820 356	x	90 240	x
II. CONTROL DE CALITATE	Laboratorul	—	8	1	Șef laborator	539	S	B	1	1	2 600	10	5	130	2 730	2 730	—	—	—	—	—	2 730	32 760	520	3 604	520
	,,	—	8	1	Chimist	539	S	F	1	1	2 375	7	5	119	2 494	2 494	—	—	—	—	—	2 494	29 928	520	3 292	520
	,,	—	8	1	Tehn. chimist pt. laborator (tură)	180	M	F	1	1	1 640	5	3	49	1 689	1 689	—	—	—	—	—	1 689	20 268	520	2 229	520
	,,	—	8	2	,,	180	M	B	1	2	1 640	5	3	49	1 689	3 378	1	246	—	—	—	3 624	43 488	520	4 784	520
	,,	pentru îngr. secț.	8	1	Îngrijitoare	—	E	F	1	1	959	1	—	—	959	959	—	—	—	—	—	959	11 508	520	1 266	520
	,,	,, ,, ,,	8	2	,,	—	E	B	1	2	959	1	—	—	959	1 918	1	144	—	—	—	2 062	24 744	520	2 722	520
	TOTAL								6^{3B}_{3F}	8^{5B}_{3F}	10 173	x	x	347	10 520	13 168	2	390	—	—	—	13 558	162 696	x	17 897	x
III. GESTIUNE	Recepția și depozitul de materii prime	Depozit materii prime	8	1	Magazioner	522	M	B	1	1	1 480	7	5	74	1 554	1 554	—	—	—	—	—	1 554	18 648	521	2 051	521
	,,	Macara	8	3	Macaragiu	25.52.01	E	B	1	3	1 275	5	3	38	1 313	3 939	1	191	—	—	—	4 130	49 560	510	5 452	510
	,,	Primirea butoaielor cu grăsimi brute	8	3	Primitor-distribuit. materiale	25.00.07 522	E M	B B	1 1	3 1	1 100 1 480	3 7	— 5	— 74	1 100 1 554	3 300 1 554	1 —	165 —	— —	— —	— —	3 465 1 554	41 580 18 648	510 521	4 574 2 051	510 521
	Depozitul de produse finite și expediția	Depozit produse finite	8	1	Magazioner																					
	,,	Primirea și expedierea lăzilor cu săpun	8	3	Primitor distribuit. materiale	25.00.07	E	B	3	9	1 100	5	3	33	1 133	10 197	3	495	—	—	—	10 692	128 304	510	14 113	510
	TOTAL ...								7B	17B	6 435	x	x	219	6 654	20 544	5	851	—	—	—	21 395	256 740	x	28 241	x
	TOTAL GENERAL:								32^{26B}_{6F}	71^{65B}_{6F}	37 757	x	x	1419	3 9176	98 550	21	4 016	11	x	750	103 316	1 239 792	x	136 377	x

* Pentru simplificarea tabelei ne-am limitat la aceste trei elemente fără să menționăm rețelele tarifare, clasele, gradațiile și treptele de încadrare, concretizîndu-le direct pe acestea în salariul tarifar din coloana 5.



SCHEMA TEHNOLOGICĂ
(SIMPLIFICATĂ)
A FABRICĂRII SĂPUNULUI DE RUFE CU MARCAREA FORȚEI DE MUNCĂ NECESARĂ

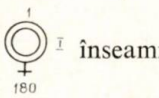
PROIECTAT : Dr. E. TRATTNER.
VERIFICAT (tehnologic) : Ing. E. NICOLICI.
DESENAT : C. CIOABA.

LEGENDĂ :

STUDII	SEX / FUNCȚII	BĂRBAȚI PREFERABIL EXECUȚIE	BĂRBAȚI PREFERABIL CONDUCERE	EXCLUSIV EXECUȚIE	EXCLUSIV CONDUCERE	FEMEI PREFERABIL EXECUȚIE	FEMEI PREFERABIL CONDUCERE
ELEMENTARE		♂		♂		♀	
MEDII		♂	♂	♂	♂	♀	♀
SUPERIOARE		♂	♂	♂	♂	♀	♀

DELIMITAREA ZONELOR DE CONDUCERE
DELIMITAREA ZONELOR DE SUPRAVEGHERE ȘI DESERVIRE
DELIMITAREA SUBZONELOR DE SUPRAVEGHERE ȘI DESERVIRE

activează în total 8 muncitori, care ţinînd seama de condiţiile descrise implicînd şi manipulări de butoaie trebuie să fie neapărat bărbaţi în vîrstă de peste 21 ani;

sau:  înseamnă că pe acest loc de muncă este necesară pentru schimbul întîi o tehniciană în chimie

(pentru laborator); sau reprezintă un inginer chimist organician, şef de secţie, lucrînd în schimbul I.

Pentru ilustrarea complexă a simbolizării propuse, am schiţat pe planul alăturat — cu titlu exemplificativ — procesul tehnologic (simplificat) al fabricării în flux continuu a săpunului.*

În acest flux — condus în mod unitar — se disting următoarele faze principale, corespunzînd practic la tot atîtea zone de fabricaţie, respectiv de supraveghere şi deservire, şi anume:

A. Condiţionarea materiei prime (topirea grăsimilor).

B. Chimizarea (saponificarea) materiei prime şi obţinerea produsului brut (precipitatul de săpun).

C. Condiţionarea (filtrarea, atomizarea, formarea, tăierea şi uscarea) produsului brut.

D. Finisarea (ştanţarea şi preambalarea) produsului finit;

E. Ambalarea preambalatelor.

Tabela 2

REPARTIZAREA PE SARCINI, STUDII ŞI SEXE A FORŢEI DE MUNCĂ DESTINATĂ FABRICAŢIEI (propriu-zise) A SĂPUNULUI

Sarcinile	Sexul	Studiile			TOTAL
		elementare	medii	superioare	
Deservire	B	29	—	—	29
	F	3	—	—	3
	T	32	—	—	32
Întreţinere	B	6	—	—	6
	F	—	—	—	—
	T	6	—	—	6
Supraveghere şi conducere	B	—	7	1	8
	F	—	—	—	—
	T	—	7	1	8
TOTAL FABRICAŢIE	B	35	7	1	43
	F	3	—	—	3
	T	38	7	1	46

* Mulţumesc pe această cale tovarăşei ing. Emilia Nicolici pentru sprijinul primit la elaborarea schemei tehnologice de principiu.

În afară de aceste zone de fabricaţie (inclusiv întreţinerea), în plan mai sînt figurate o zonă a controlului de calitate (laboratorul) şi două zone de gestiune (depozitele de materii prime şi produse finite).

Simbolizarea folosită pe plan pentru marcarea forţei de muncă permite să se descifreze următorul dispozitiv*, în condiţiile unui regim de lucru de 300 de zile/an, lucrîndu-se în medie în trei schimburi.

În zonele de fabricaţie apar ca necesari 46 oameni, repartizaţi pe sarcini, studii şi sexe (SSS), aşa cum se arată în tabela 2.

Ca atare, în exemplul de faţă, din totalul personalului afectat zonelor de fabricaţie propriu-zise, 70% îl constituie muncitorii direct productivi, 13% muncitorii (mecano-energetici) de întreţinere şi 17% personalul de supraveghere şi conducere, în care se cuprind şi tabloniştii şi maiştrii (cu studii medii), precum şi un inginer şef de secţie.

Pentru controlul de calitate au fost prevăzuţi 8 salariaţi, din care 2 cu studii superioare (1 şef de laborator şi 1 chimist principal), 3 cu studii medii şi 3 cu studii elementare; din totalul salariaţilor acestui compartiment s-au luat în considerare 5 bărbaţi şi 3 femei.

Separat, la depozitul de materii prime şi la cel de produse finite urmează să activeze încă 17 salariaţi, toţi bărbaţi, din care 2 tehnico-administrativi (şefi de depozite) cu studii medii.

Pe ansamblu, situaţia proiectată este oglindită în tabela 3.

Din analiza acestei tabele rezultă că din totalul personalului 4% urmează să posede studii superioare, 17% studii medii şi 79% studii elementare, adică o structură ce corespunde în linii mari unei raţionale organizări a muncii.

Bineînţeles, dacă printr-o astfel de plantare a forţei de muncă pe planul schemei tehnologice nu s-ar asigura cel puţin nivelul productivităţii muncii (după caz; în expresie naturală, valorică sau natural convenţională) realizat înainte de modernizare (în condiţiile dezvoltării unei unităţi existente) sau la o altă unitate de producţie cu profil similar, se impune ca proiectantul să reanalizeze tehnologia şi tehnica iniţial adoptată în scopul creşterii acestui important indicator tehnico-economic.

În felul acesta se reliefează tocmai legătura indisolubilă dintre toate componentele forţelor de producţie care acţionează în procesul de fabricaţie, la a căror evidenţiere contribuie simbolizarea propusă.

Admiţînd că, în exemplul folosit, creşterea productivităţii muncii a fost asigurată, simbolizarea propusă permite totodată determinarea numărului şi structurii personalului în schimbul de vîrf, cu implicaţiile arhitectonice asupra dimensionării corecte a grupurilor social-sanitare şi utilităţilor aferente acestora.

Astfel, în cazul nostru, în schimbul de vîrf, cînd se iau şi o serie de măsuri tehnico-organizatorice care se repercutează asupra tuturor celor trei schimburi,

* Dispozitivul forţei de muncă şi structura fondului de salarii analizate în acest studiu au caracter pur exemplificativ (neavînd contigenţă cu vreo unitate existentă sau proiectată) şi servind exclusiv pentru ilustrarea utilităţii folosirii simbolizărilor propuse.

Tabela 3

REPARTIZAREA PE PROFILURI, SARCINI, STUDII ŞI SEXE A FORŢEI DE MUNCĂ ÎNCADRATĂ ÎN SECŢIA PRODUCŢIEI DE SĂPUN

Sarcini	Sexul	Studiile			TOTAL
		elementare	medii	superioare	
Fabricaţie (deservire, întreţinere, supraveghere şi conducere)	Bărbaţi	35	7	1	43
	Femei	3	—	—	3
	TOTAL	38	7	1	46
Control de calitate	Bărbaţi	2	2	1	5
	Femei	1	1	1	3
	TOTAL	3	3	2	8
Gestiune	Bărbaţi	15	2	—	17
	Femei	—	—	—	—
	TOTAL	15	2	—	17
TOTAL	Bărbaţi	52	11	2	65
	Femei	4	1	1	6
	TOTAL	56	12	3	71
din care: în schimbul de vîrf (I)	Bărbaţi	19	5	2	26
	Femei	4	1	1	6
	TOTAL	23	6	3	32

s-a prevăzut să fie prezent 45% din totalul personalului. Poate fi subliniat, de asemenea, faptul că în timp ce în schimbul I proporţia femeilor este de peste 18% din totalul personalului, în ansamblul personalului pe toate schimburile ponderea femeilor scade la circa 8%, datorită faptului că în organizarea muncii s-a avut în vedere ca ele să nu lucreze pe cît posibil în schimburile II şi III, aceste schimburi urmînd să fie acoperite alternativ de bărbaţi.

Aşadar, planul schemei tehnologice constituie fundamentarea primară a organizării muncii, finalizată în tabela 4, care traduce în limbajul cifrelor numărul şi structura forţei de muncă, pe de o parte, iar fondul de salarii şi contribuţiile către asigurările sociale, pe de altă parte.

Recapitulînd aceste fonduri pe conturi contabile pentru înregistrarea în calculaţiile preţului de cost, se obţine tabela 5.

Rezultă că salariile directe (ct. 500) reprezintă, în exemplul analizat, peste 35% din totalul cheltuielilor pentru salarii şi C.A.S., iar salariile şi C.A.S. (inclusiv CAS-ul aferent salariilor directe) pentru

Tabela 5

RECAPITULAŢIA SALARIILOR ŞI CONTRIBUŢIILOR PENTRU ASIGURĂRILE SOCIALE ÎN SCOPUL ÎNREGISTRĂRII ÎN CALCULAŢIA PREŢULUI DE COST

Cheltuieli	U.M.	Conturile				TOTAL
		500	510	520	521	
Salarii	mii lei	485,7	219,4	497,4	37,3	1 239,8
C.A.S.	mii lei	X	24,1	108,2	4,1	136,4
TOTAL	mii lei	485,7	243,5	605,6	41,4	1 376,2
	%	35,3	17,7	44,0	3,0	100,,0

personalul de întreţinere şi supraveghere (ct. 510 şi 520), precum şi pentru cel de conducere (ct. 521) a secţiilor principale de fabricaţie şi a secţiilor auxiliare însumează aproape 62%.

Aceasta înseamnă că circa 97% din totalul cheltuielilor ocazionate de utilizarea forţei de muncă privesc munca productivă.

În concluzie, prin utilizarea simbolurilor preconizate, planul schemei tehnologice permite precizarea amplasamentului (zonei), regimului şi condiţiilor de lucru, precum şi a forţei de muncă necesare (ca profil, nivel şi număr); aceste date sînt necesare şi totodată suficiente pentru calculul corect al fondului de salarii şi al contribuţiilor către asigurările sociale, precum şi pentru înregistrarea lor precisă în evidenţele statistice-contabile.

★

Se întrevede ca folosirea simbolizării propuse să producă o serie de efecte atît pe plan microorganizatoric, cît şi pe plan macroorganizatoric.

Pe plan microorganizatoric se conturează o proiectare preliminară a normării forţei de muncă, care, la rîndul ei, admite, pe de o parte, o organizare ştiinţifică la noile locuri de muncă, iar pe de altă parte, o determinare mai riguroasă în documentaţiile tehnico-economice a nivelului productivităţii muncii şi a fondului de salarii, cu implicaţiile inerente asupra eficienţei investiţiilor (rentabilitate, durată de recuperare etc.)

Totodată, se vor putea dimensiona corespunzător (diferenţiate pe sexe) grupurile sanitar-sociale din cadrul obiectului de investiţie.

Pe plan macroorganizatoric, datorită apariţiei unei evidenţe clare — atît sub raport cantitativ, cît şi calitativ — a noilor locuri de muncă, vor fi create condiţiile elaborării unor balanţe teritoriale riguroase a forţei de muncă. Cunoaşterea situaţiei balanţiere judeţene şi interjudeţene a forţei de muncă va permite, pe de o parte, localizarea tot mai raţională a noilor obiective de investiţie, iar pe de altă parte, planificarea mai judicioasă a mişcării, şcolarizării şi ocupării populaţiei active.

● ● ●

Eugenia Ludoşan şi Carmen Pop

TUBURI DETECTOARE DE OXID DE CARBON ÎN ATMOSFERĂ

Stabilirea prezenţei oxidului de carbon la locurile de muncă constituie o primă măsură de protecţie a muncitorilor.

Oxidul de carbon, aşa cum reiese din numeroasele sesizări, este frecvent întîlnit în diverse sectoare de activitate, ca: industria chimică, industria minieră, termocentralele electrice, industria petrolieră etc.

Producerea unor mijloace de detecţie a oxidului de carbon în atmosferă dovedindu-se utilă, laboratorul de chimie de la I.C.S.P.M. şi-a propus realizarea unor detectoare.

Tuburile detectoare deşi nu oferă mare exactitate determinărilor, motiv pentru care sînt clasate în categoria metodelor de analiză „semicantitative" [1, 2], sînt mult utilizate, datorită sensibilităţii ridicate şi rapidităţii cu care se pot efectua determinările [3].

Reţetele realizate în laborator corespund exigenţelor impuse de c.m.a. (concentraţia maximă admisă), comportă un proces tehnologic simplu şi materiale care se produc în ţară. Reacţia de culoare care are loc între oxidul de carbon şi reactivul din tub este dată şi de reductorii ce nu pot fi reţinuţi pe filtre, şi anume metanul şi hidrogenul.

Alte hidrocarburi saturate sau nesaturate, hidrogenul sulfurat, vaporii de apă etc. sînt reţinute de stratul filtrant care se adaugă fiecărui tub.

1. Detectarea oxidului de carbon din atmosferă

Tuburile detectoare sînt dispozitive simple de tipul tuburilor cromatografice, cu diam. 6—10 mm şi lungimea 60—120 mm, în care materialul de umplutură este impregnat cu o substanţă ce reacţionează cu gazul urmărit, punîndu-l în evidenţă prin modificarea culorii [6]. Trecerea aerului prin tub se realizează cu o pompă acţionată manual.

Tuburile detectoare sînt dispozitive de dozare semicantitative prezentînd unele avantaje, ca:

— au sensibilitate ridicată;
— determinările se fac rapid;
— nu depind de o sursă de energie;
— se pot folosi de personal necalificat.

În literatura de specialitate sînt menţionate diferite reţete pentru determinarea colorimetrică a oxidului de carbon cu ajutorul tuburilor indicatoare [7, 8, 9, 10].

2. Lucrările efectuate în laborator

Pornind de la informaţiile din literatura de specialitate [3, 11] s-au efectuat încercări pentru obţinerea unui tub detector care să sesizeze concentraţii de 0,0024% CO (30 mg/m³) — respectiv concentraţia maximă admisă. Încercările s-au referit la reţeta cu $PdCl_2$, $Mo_7O_{24}(NH_4)_6 \cdot 4\,H_2O$ + $PdSO_4$ şi I_2O_5.

2.1. *Pulberi indicatoare cu clorură paladoasă*

Pentru obţinerea tuburilor bazate pe clorură paladoasă s-a impus stabilirea valorilor optime pe care să le aibă unii parametrii, ca:

— concentraţia soluţiei de $PdCl_2$;
— consumul specific de soluţie $PdCl_2$;
— granulaţia silicagelului;
— temperatura de impregnare;
— timpul de impregnare.

În tabela 1 sînt prezentate rezultatele încercărilor cu soluţii de $PdCl_2$ de concentraţii diferite şi impregnate pe silicagel.

S-a stabilit că soluţia de concentraţie 0,5% $PdCl_2$ asigură silicagelului impregnat o distribuţie uniformă a reactivului.

Consumul de soluţie $PdCl_2$, respectiv cm³ soluţie/g silicagel, trebuie să asigure un film monomolecular, continuu, de $PdCl_2$, pe suprafaţa silicagelului.

Tabela 1

CULOAREA SILICAGELULUI ÎN FUNCŢIE DE CONCENTRAŢIA SOLUŢIEI DE $PdCl_2$

Nr. crt.	Concentraţia soluţiei, $PdCl_2$ %	Culoarea silicagelului
1	0,10	galben — pai
2	0,20	galben — pai
3	0,30	galben
4	0,40	galben
5	0,50	galben — orange
6	0,60	galben — orange
7	0,70	orange
8	1,00	organge — maron

Tabela 2

SENSIBILITATEA MASEI INDICATOARE ($PdCl_2$ + silicagel) ÎN FUNCŢIE DE CONSUMUL SPECIFIC DE SOLUŢIE $PdCl_2$ 0,5%

Nr. crt.	Concentraţia CO în aer	Consumul specific cm³ soluţie 0,5% $PdCl_2$/g silicagel	Apariţia culorii negre (Pd)
1	0,0024	1	nu
2	0,0024	1,5	nu
3	0,0024	2,0	nu
4	0,0050	2,0	da
5	0,0010	2,5	da
6	0,0024	2,5	da
7	0,0024	3,0	da

Excesul de $PdCl_2$ nu este indicat, pentru că nu mărește reactivitatea masei indicatoare, ridicînd însă prețul de cost al tubului detector.

S-a urmărit obținerea unei sensibilități maxime a silicagelului în prezența CO la concentrația de 0,0024% (procente volumetrice în aer), stabilindu-se astfel consumul specific optim de soluție $PdCl_2$ (tab. 2).

Folosind la impregnare o cantitate de 2,5 cm^3 soluție pentru 1 g silicagel culoarea neagră a Pd redus apare chiar și la concentrații sub c.m.a. Modificarea culorii în masa indicatoare este determinată de granulația silicagelului. La granulații care depășesc un diametru de 0,3 mm, s-a constatat că suprafața de reacție este prea mică, iar viteza de trecere a gazului prea mare și ca urmare tubul se înegrește pe toată lungimea.

2.2. *Pulbere indicatoare cu molibdat de amoniu*

Silicagelul îmbibat cu o soluție de molibdat de amoniu și sulfat de paladiu, de culoare galbenă trece în albastru-verde după reacția cu CO.

Molibdatul de amoniu este reactivul principal care în prezența oxidului de carbon și a paladiului (care joacă rol de catalizator) formează oxidul de molibden (Mo_2O_3) de culoare albastră [1, 9, 12, 13, 14, 15].

Reactivii întrebuințați pentru această impregnare sînt:

— $PdSO_4 \cdot 2H_2O$, soluție cu 0,013 g Pd/cm^3;
— $(NH_4)_6\ Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, soluție 50 g/l;
— HNO_3 conc. (1,42).

Silicagelul purificat cu HCl și HNO_3 [9] se tratează cu un amestec din soluțiile de $PdSO_4$ și $(NH_4)_6\ Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$.

După impregnare silicagelul este supus unei uscări în vid, în două trepte:

I temperatura 60°C, 40 mm Hg, timp de 6 ore;
II temperatura 20°C, 3 mm Hg, timp de 20 ore.

Umiditatea finală a silicagelului trebuie să varieze între 8—12 mg pentru a obține o sensibilitate maximă.

S-a constatat că sensibilitatea silicagelului impregnat cu molibdat de amoniu și sulfat de paladiu variază foarte puțin în funcție de granulație. Cele mai bune rezultate se obțin cu silicagelul în granule cu diametrul de 0,25—0,315 mm. Culoarea silicagelului impregnat cu aceste soluții, după uscare, este galben deschis, iar după reacția cu oxidul de carbon se colorează în albastru-verde.

Silicagelul astfel tratat este suficient de sensibil, punînd în evidență concentrația de 0,0026% CO în aer, dar sensibilitatea lui scade chiar la o ușoară modificare a umidității lui. Datorită acestui lucru, umplerea tubușoarelor trebuie să se facă în condiții de izolare totală a silicagelului de atmosferă.

2.3. *Pulbere indicatoare cu pentaoxid de iod*

Puterea oxidantă a pentaoxidului de iod (I_2O_5) este cunoscută. De asemenea, se cunoaște ușurința cu care reacționează cu oxidul de carbon cu apariția culorii galben-brun-verde [2, 4, 5, 6, 7, 10], datorită iodului molecular eliberat.

Reactivii necesari pentru impregnare sînt:
— I_2O_5 — soluție în H_2SO_4 conc. (1,831);
— HCl conc. (1,185);
— HNO_3 conc. (1,42).

Silicagelul necesar pentru impregnare se prepară din silicat de sodiu și se purifică în două faze, cu acid clorhidric și cu acid azotic [16].

Silicagelul cu soluția reactantă de I_2O_5 se agită un timp îndelungat, pentru o impregnare uniformă.

Încercările au fost efectuate cu silicagel cu o granulație de 0,215—0,350 mm și 0,1—0,215 mm.

În încercările de laborator s-au urmărit două căi:
a. I_2O_5 dizolvat în H_2SO_4 concentrat.
b. I_2O_5 dizolvat în H_2SO_4 fumans (60—70% SO_3).

S-a constatat că în cazul soluției de I_2O_5 în H_2SO_4 concentrat iodul rezultat din reacția cu CO a colorat silicagelul în galben-brun, în timp ce în cazul soluției de I_2O_5 în H_2SO_4 fumans, după reacția cu CO, silicagelul s-a colorat în albastru-verde.

Datorită contrastului mare dintre culoarea albă a silicagelului impregnat cu I_2O_5 în H_2SO_4 și culoarea albastru intens în care trece după reacția cu CO, se preferă această variantă a rețelei.

S-a stabilit că I_2O_5 — în H_2SO_4 fumans este indicat să aibă concentrația de 1 g/100 cm^3.

Această concentrație asigură detectarea CO 0,0024% în aer și totodată un front de culoare care se dezvoltă de-a lungul tubului, o dată cu mărirea concentrației de CO.

2.4. *Tuburi purificatoare — filtre*

În atmosfera de lucru pot exista, pe lîngă CO și alte componente, ca: CO_2, H_2, N_2, NO, H_2S, CH_2O, CH_4, SO_2 etc.

Stratul filtrant se obține din silicagel cu porii mari, impregnat cu sulfat de mercur dizolvat în H_2SO_4 concentrat sau bicromat de potasiu dizolvat în H_2SO_4 concentrat.

Folosirea acestui filtru permite determinarea oxidului de carbon în prezența acetilenei, a etilenei, benzinei, benzenului și omologilor săi, amestecului de propan și butan, alcoolilor metilic și etilic, acetonei, formaldehidei, acidului formic, diclor-etanului, sulfurii de carbon, hidrogenului sulfurat, anhidridei sulfuroase, oxizilor de azot, clorului și vaporilor de apă.

În cazul locurilor de muncă în care apare H_2S trebuie să se adauge un strat care să conțină acetat de cadmiu sau de plumb.

Un alt filtru întrebuințat pentru tuburile de CO este cărbunele activ care reține din aerul luat la analiză, benzenul, anilina, etanul, gazolina, tetraclorura de carbon, cloropicrina etc. [12].

În figura 1 este prezentat un tub detector format din stratul indicator impregnat cu $PdCl_2$ sau I_2O_5

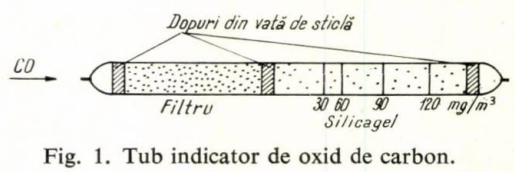


Fig. 1. Tub indicator de oxid de carbon.

și stratul filtrant format din cărbune activ sau silicagel impregnat cu acid cromic.

Zona stratului indicator este marcată în funcție de evoluția zonei colorate la diferite concentrații de oxid de carbon. Etalonarea tuburilor s-a făcut folosind amestecuri de aer + CO, preparate într-o cameră specială cu capacitatea de 1 m^3. Verificarea concentrației CO în amestecul din cameră s-a stabilit printr-o metodă colorimetrică [1, 2]. De asemenea, s-au efectuat încercări la locurile de muncă, paralel cu tuburi detectoare de CO furnizate de firma Dräger, obținîndu-se rezultate similare.

3. Concluzii

Încercările efectuate, în scopul realizării tuburilor detectoare de oxid de carbon în atmosferă, au selectat rețetele menționate în literatura de specialitate conturîndu-se astfel, două tehnologii de obținere a maselor reactante pentru oxid de carbon, și anume:

— Silicagel în granule (0,250 la 0,315 mm ⌀) impregnat cu o soluție de $PdCl_2$ 0,5%, încălzit la 80°C pînă ce silicagelul devine galben-orange.

— Silicagel în granule (0,25 la 0,315 mm sau 0,1 la 0,215 mm) impregnat cu o soluție de 1 g I_2O_5/100 cm^3 $H_2SO_4 \cdot SO_3$, (60%) în proporție de 1 g sol. I_2O_5/1 g silicagel.

Silicagelul pregătit în modurile arătate se introduce în tuburi de sticlă care se marchează pentru a se putea citi direct pe tub concentrația oxidului de carbon din aerul analizat.

Pentru evitarea interferării reacției oxidului de carbon cu alte substanțe aflate concomitent în aer, fiecare tub este prevăzut cu un strat filtrant.

Tehnologiile de preparare a masei reactante fiind simple, se pot practica în orice laborator.

Ambele rețete sesizează, prin modificarea culorii silicagelului, prezența CO începînd cu concentrația corespunzătoare c.m.a., determinările putînd fi afectate de erori de ± 25%.

Bibliografie

1. Stern, A. G. Air Pollution Academic Press, Ed. II, I, 1968, p. 27.
2. Welcher, Fr. I. Standards Methode of Chemical Analysis, II, ed. VI, p. 639.
3. Mayo, S. Proces and reagent for CO detection P.U.S. 3. 245.917 (cl. 252—408 april. 12/966).
4. Raymond, V. și Valloud, A. L'oxyde de carbon et l'oxycarbonisme, Paris, 1962, p. 57.
5. Pilat, L. și Gavrilescu, M. Bolile profesionale — Ed. Medicală, 1966, p. 259.
6. Alexeeva, M. V. ș.a. Determinarea substanțelor toxice în atmosfera uzinelor, Ed. tehnică, 1951, p. 9.
7. * * * Norme republicane de protecție — ed. 1966.
8. Mohov, L. A. În: Lab. delo. nr. 1, 1957, p. 48.
9. Shepherd, M. În: Anal. Chem. 19, 1947, p. 48.
10. Lazarev, H. V. Substanțe chimice nocive. Traducere din l. rusă Ed. tehnică, 1951, p. 219.
11. Milhovith, S. Detector for carbon monoxide, P.U.S. (cl. 901 d) oct. 1964.
12. Peregud, L. A. ș. a. Metode rapide de determinare a substanțelor nocive în aer. Ed. tehnică, 1965, p. 133.
13. Hanson, N. V. ș. a. The Determination of Toxic Substancis in Air Heffer, Cambridge, 1965, p. 88.
14. Gray, C. H. Laboratory Handbook of Toxic Agents London, 1966, p. 27.
15. Snell, T. D. ș. a. Colorimetric methods of analysis London, 1959 p. 712.
16. Alistar, Z. ș.a. Tub detector pentru determinarea NH_3 în atmosferă. Temă plan I.C.S.P.M. — București, 1967.

◇ ◇ ◇

◇ ◇ ◇ CRONICĂ ◇ ◇ ◇

Premiul NOBEL în chimie

Premiul Nobel în chimie a fost decernat pentru anul 1971 fizicianului Gerhard Herzberg, binecunoscut tuturor acelora care au contingență cu spectroscopia, în special prin lucrarea lui monumentală "Molecular Spectra and Molecular Structure".

Născut la 25 decembrie 1904 la Hamburg, Herzberg a studiat și a promovat (în fizică) la universitatea tehnică din Darmstadt după care a activat, ca oaspete la Göttingen, unde a colaborat cu J. Franck și M. Born, și la Bristol, unde a lucrat cu A. M. Tyndall. În 1935 a emigrat în America. Actualmente este directorul Diviziei de fizică pură din National Research Councill, Ottava/Canada.

Herzberg este împreună cu R.G.W. Norrish și G. Porter, unul dintre fondatorii spectroscopiei în „blitzlicht", aplicată de el în special pentru identificarea și cercetarea exactă a unor particule nestabile, ca, de exemplu, a unor radicali liberi. Aceste cercetări, ca și altele, formează baza „Astrochimiei" adică a identificării pe cale spectroscopică, a moleculelor și radicalilor în cosmos.

Decernarea premiului Nobel reprezintă aprecierea contribuției sale la cunoașterea structurii și geometriei moleculelor.

SIMPOZIONUL „METODE DE ANALIZĂ A POLUANȚILOR ATMOSFERICI

21—23 septembrie 1972, Borșa

Comisia de Chimie Analitică din cadrul Secției de chimie a Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor organizează între 21—23 septembrie 1972 la Complexul Turistic Borșa, simpozionul „METODE DE ANALIZĂ AL POLUANȚILOR ATMOSFERICI"

Sînt invitați să participe la acest simpozion toți specialiștii care lucrează în domeniul analizei poluanților atmosferici.

Înscrierile se vor face pînă la 1 iunie 1972. Cei ce doresc să prezinte lucrări, sînt rugați să trimită textul integral al acestora pînă la 1 mai 1972.

Textul lucrărilor nu trebuie să depășească 6 pagini dactilografiate, iar timpul acordat pentru comunicare este de 15 minute, urmat de 10 minute discuții.

Cu prilejul acestui simpozion va avea loc și o masă rotundă referitoare la nomenclatura în domeniul poluanților atmosferici.

Corespondența referitoare la acest simpozion se va trimite pe adresa Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor, Calea Victoriei nr. 118, sector 1, București.

CONGRES INTERNAȚIONAL DE MATERIALE PLASTICE ȘI ELASTOMERI

Între 10 și 12 octombrie 1972 va avea loc la Milano (Italia) cel de al 18-lea Congres internațional de materiale plastice și elastomeri, concomitent cu un tîrg „Plast 72".

Dintre temele congresului se remarcă:

— Progrese în proprietățile polimerilor în legătură cu aplicațiile lor finale;
— Evoluția în tehnologiile pentru conversia și utilizarea materialelor plastice și elastomerilor;
— Previziuni cu privire la dezvoltarea materialelor plastice și elastomerilor.
— Evaluări economice cu privire la tehnologiile de conversie.

Informații: Dr. Luigi Iatta, secretary general, c/o Societa Chimica Italiana — Sezione Lombarda, Piazzale R. Morandi 2-20121 Milano, Italia.

SIMPOZION DE CHIMIA COMPUȘILOR HETEROCICLICI

În cadrul Congresului „Chemie Usti Nad Labem 1972, va avea loc între 15 și 19 mai 1972, al 4-lea Simpozion de chimia compușilor heterociclici, organizat de Societatea de chimie cehoslovacă — Secția Praga, Brno și Usti n.L., Societatea de chimie din Slovacia și Societatea de Științe și tehnologie cehoslovacă din Usti n.L.

În cadrul simpozionului vor prezenta conferințe plenare: H. J. den Herțog (Wageningen); S. Hünig (Wurzburg); R. Jacquier (Montpellier); K. Lampert (Budapesta); R. Mayer (Dresda); J. Michalski (Lódz); M. Tisler (Ljubljana); G. Wagner (Leipzig); K. Wallenfels (Freiburg/Br.); W. Wiegrebe (Frankfurt/M.); L. N. Yakhontov (Moscova)

Informații: Organizing Committee of the IV th Symposium on the Chemistry of Heterocyclic Compounds,
Secretary: Dr. A. Majrich, DUM TECHNIKY, Dvorákova 1, Usti nad Labem, Czechoslovakia.

EXPOZIȚIE INTERNAȚIONALĂ HUNGAROPLAST '72

Expoziția Hungaroplast '72 va avea loc între 12 și 18 aprilie 1972 la Budapesta (R. P. Ungară) fiind organizată de Societatea pentru comerțul produselor chimice (CHEMOLIMPEX) și Oficiul de comerț exterior din Ungaria pentru tîrguri și publicitate (HUNGEXPO).

Principalele produse ale expoziției sînt: materiale plastice de bază și auxiliare, produse plastice finite și semifinite, aplicații ale produselor plastice în diferite sectoare (construcții, agricultură, ambalaje etc.), fabricarea materialelor plastice, metode de examinare a materialelor plastice.

V. Giuran şi E. Kimmel

Principii privind utilizarea termoindicatorilor la studiul condiţiilor de la locurile de muncă, pentru stabilirea zonată a gradului de încălzire a suprafeţelor metalice şi nemetalice din industria siderurgică, constructoare de maşini şi chimică

Cercetarea în secţiile productive ale diferitelor ramuri industriale, a gradului de încălzire a suprafeţelor metalice şi nemetalice prezintă interes atît sub aspect tehnologic, cît şi al protecţiei muncii.

În industria siderurgică, circulaţia metalului incandescent, a pieselor metalice încălzite din componenţa diferitelor utilaje, a materiilor prime şi auxiliare, avînd temperaturi variate şi condiţii de utilizare variabile, determină nu numai o neuniformitate de încălzire în funcţie de loc, timp, momentul tehnologic, gradul de utilizare, cît şi un intens schimb de căldură, influenţînd în mare măsură condiţiile de muncă din zona spaţiului de lucru.

Variaţiile factorilor de microclimat, în afară de utilajele încălzite aflate în exploatare, sînt în funcţie de intensitatea de circulaţie a metalului în unitatea de timp, cu diferenţiere privind valorile temperaturii, în condiţii tehnologice precizate şi spaţii caracterizate prin particularităţi constructive definite.

Numeroase cercetări de specialitate au stabilit o serie de observaţii în legătură cu specificul condiţiilor de muncă din diversele secţii ale industriei siderurgice [1—9].

Stabilirea factorilor de microclimat şi caracterizarea condiţiilor de la diferitele locuri de muncă necesită investigări sistematice, de amploare, pe cît posibil prin efectuarea unor determinări continue sau la intervale de timp cît mai scurte, cu datele prelucrate în diagrame şi hărţi pentru fiecare secţie în parte, definindu-se zonele periculoase, în corelaţie cu ritmul desfăşurării operaţiilor principale din fluxul tehnologic. În felul acesta se poate asigura o bază tehnico-ştiinţifică pentru luarea celor mai indicate măsuri în vederea îmbunătăţirii condiţiilor de muncă.

Cercetări întreprinse în unele secţii ale industriei siderurgice din trei combinate au permis stabilirea, pentru unii factori de microclimat, a unor date, prezentate sintetic în cele ce urmează.

1. În cadrul unei secţii de produse refractare la cercetarea unui număr de 62 de locuri de muncă s-au constatat variaţii ale temperaturii aerului de 23°C între valorile extreme, variaţii ale umidităţii relative a aerului de 38%, respectiv ale vitezei curenţilor de aer de 1,8 m/s. Temperatură maximă, umiditate relativă minimă şi viteza curenţilor de aer practic nulă s-au constatat la scoaterea cărămizilor refractare din cuptor, în interiorul acestuia, imediat după terminarea fazei de încălzire.

2. La secţia aglomerare minereu, în zona cuptorului propriu-zis al aglomeratorului, pentru diferitele locuri de muncă, variaţiile între valorile extreme au fost de 12°C pentru temperatura aerului şi de 41% pentru umiditatea relativă a aerului (determinări efectuate la un număr de 32 de locuri de muncă).

3. În cadrul unei secţii de furnale, determinările efectuate în funcţie de înălţime, la diferite platforme şi locuri de muncă, corelate cu evoluţia procesului tehnologic, au permis obţinerea unor valori care au evidenţiat variaţii ale temperaturii aerului de 16°C, ale umidităţii relative a aerului de 49%, iar pentru viteza curenţilor de aer de 4,2 m/s, între valorile extreme.

4. În cadrul a trei secţii de oţelărie Siemens-Martin, determinări efectuate în baza unor scheme precizate, ţinînd cont de momentele tehnologice specifice zonei în care au loc investigaţiile, au permis redarea prin diagrame a variaţiilor factorilor de microclimat, tocmai datorită circulaţiei intense a metalului incandescent, lichid, precum şi a suprafeţelor încălzite aflate în secţii, cu definirea coordonatelor locului de determinare.

Prin cunoaşterea variaţei factorilor de microclimat, ca urmare a unor investigaţii sistematice, ţinînd cont de specificul secţiilor de oţelărie, precum şi prin stabilirea valorii acestora în funcţie de înălţimea de la sol (din 0,5 în 0,5 m), se pot asigura elemente utile pentru a se face o apreciere corespunzătoare asupra influenţei pe care o pot exercita asupra organismului uman, şi pentru stabilirea unor măsuri adecvate pentru condiţionarea aerului.

5. În cadrul unor secţii de laminoare s-au constatat variaţii între valorile extreme ale factorilor de microclimat de 17,5°C pentru temperatură, 25% pentru umiditatea relativă a aerului, 3,2 m/s pentru viteza curenţilor de aer (secţia laminorul de platine — determinări efectuate la un număr de 34 de locuri de muncă); variaţii de 17°C pentru temperatură, 25% pentru umiditatea relativă a aerului (secţia laminorul de tablă — determinări efectuate la 55 locuri de muncă); şi de 30°C pentru temperatura aerului, 27% pentru umiditatea relativă a aerului şi 1,6 m/s pentru viteza curenţilor de aer (secţia laminorul de profile — investigare la un număr de 30 locuri de muncă).

Din determinările efectuate s-a reliefat necesitatea luării unor măsuri adecvate pentru reducerea variaţiilor factorilor de microclimat, a precizării unor

principii pentru examinarea raţională a condiţiilor de mediu şi folosirea unor metode pentru examinarea corespunzătoare a cauzelor care generează variaţii accentuate, cu scopul de a se contribui eficient la stabilirea celor mai indicate măsuri în vederea asigurării unor optime condiţii de muncă.

În industria constructoare de maşini un intens schimb termic între metalul încălzit şi aerul înconjurător are loc în cadrul secţiilor de turnătorie (feroase şi neferoase).

Datorită numărului ridicat de piese metalice turnate, avînd pînă la răcire temperaturi ce pot provoca accidente prin arsuri, în cazul atingerii, examinarea acestei probleme nu este lipsită de interes.

Încălzirea metalului pe zone limitate are loc la îmbinări prin sudură, nefiind exclusă posibilitatea unor accidente (arsuri uşoare) localizate mai ales la mînă (ca urmare a prinderii zonei sudate înaintea răcirii).

La investigarea condiţiilor de la locurile de muncă, folosirea termoindicatorilor pentru cercetarea temperaturii suprafeţelor metalice încălzite, reprezintă o posibilitate simplă şi de un real folos practic [10—13].

În urma aplicării pe suprafaţa metalică încălzită a termoindicatorilor aceştia prezintă proprietatea de a suferi modificări de culoare datorită unor schimbări structurale sau de compoziţie la o temperatură dată.

Pentru utilizarea cu cît mai bune rezultate, este necesară sintetizarea unui număr cît mai mare de termoindicatori, avînd puncte de viraj şi culori cît mai diferenţiate.

În tabela 1 sînt redaţi unii termoindicatori avînd diferite temperaturi şi culori de viraj, sintetizaţi după date din literatura de specialitate şi experimentaţi în secţiile productive.

Tabela 1

Nr. crt.	Termoindicator	Temperatura de viraj, °C	Schimb de culoare
1	$CoJ_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 10H_2O$	55	roz-verde
2	$CoCl_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot NH_4Cl \cdot BaCl_2 \cdot 6H_2O$	70	roz-albastru
3	$Cu(C_5H_5N)_2 \cdot (SCN)_2$	150	verde-galben
4	NH_4VO_3	185	alb-negru
5	$Mn(C_5H_5N)_4 (SCN)_2$	300	alb-brun

Utilitate sporită la delimitarea gradului de încălzire a suprafeţelor metalice şi nemetalice prezintă termoindicatorii cu mai multe puncte de viraj [14] redaţi în tabela 2:

Tabela 2

Nr. crt.	Termoindicator	Temperatura de viraj, °C	Schimb de culoare
1	$Cu(MEA)_2 J \cdot Hg J_2$	45	gri-verde oliv
		131	verde oliv-brun roşcat
		135	brun roşcat-maro violet
2	$Ni(MEA)_3J \cdot Hg \cdot J_2$	58	verde pal-verde
		128	verde-ocru
		152	ocru-maro închis

Folosirea termoindicatorilor cu mai multe puncte de viraj drept un auxiliar în ansamblul mijloacelor de apreciere a condiţiilor de muncă constituie o direcţie nouă de cercetare, care permite a se întrezări încă posibilităţi de investigare.

O caracteristică importantă a termoindicatorilor o constituie viteza virajului (exprimată în secunde): de la începerea aplicării pe suprafaţa încălzită şi pînă la apariţia culorii caracteristice nu trebuie să depăşească cîteva secunde.

Evidenţierea zonării diferenţiate a gradului de încălzire a suprafeţelor metalice şi nemetalice supuse investigării apare prin trasarea de linii paralele la distanţe precizate, cu termoindicatori în formă de cretă sau creioane, în funcţie de natura suprafeţelor, specificul tehnologic şi temperatură. Astfel, distanţa în cm dintre linii se recomandă a fi la 5 cm în cazul unor temperaturi ale suprafeţei cercetate pînă la 125°C; de 10 cm pînă la 185°C, ea crescînd cu creşterea temperaturii.

Pentru punerea în evidenţă a variaţiilor de încălzire a suprafeţelor metalice şi nemetalice în funcţie de distanţă, în condiţii tehnologice precizate, este utilă folosirea unui raport de forma:

$$N = \frac{t_1 - t_2}{d}$$

în care:

t_1 este temperatura de viraj pusă în evidenţă pe o anumită porţiune investigată, °C;

t_2 — temperatura de viraj pusă în evidenţă pe o porţiune învecinată a suprafeţei încălzite supusă cercetării, °C;

d — distanţa între locurile celor două determinări, m.

Creşterea valorii acestui raport indică o accentuare a neuniformităţii de încălzire a suprafeţei examinate.

De exemplu, o suprafaţă metalică (tablă laminată supusă răcirii), va avea la un moment dat în partea centrală temperatura $t_1 = 185°C$ (viraj al termoindicatorului NH_4VO_3), iar marginal, la distanţa de 1 m de l_1, o temperatură de 150°C (t_2) — virajul termoindicatorului $Cu(C_5H_5N)_2 (SCN)_2$.

$$\text{Deci, valoarea lui } N = \frac{185—150}{1} = 35$$

Practic este recomandabil ca alegerea termoindicatorilor să fie astfel făcută încît virajul acestora să prezinte modificări de culoare evident diferenţiate, pe cît posibil culori complimentare.

Examinarea şi delimitarea diferenţiată a gradului de încălzire a suprafeţelor metalice şi nemetalice din secţiile productive ale industriei siderurgice constituie un element util în ansamblul de date necesare pentru aprecieri în vederea cunoaşterii condiţiilor de la diferitele locuri de muncă. De un real folos este examinarea concomitentă a variaţiilor de încălzire a metalului, precum şi a aerului, atît în funcţie de distanţă, pe întreaga suprafaţă a secţiei, cît şi la locurile de muncă, pentru identificarea zonelor caracterizate printr-o acţiune termică intensă asupra organismului,

precum și de maximă periculozitate privind accidentarea prin arsuri.

Corelația dintre temperatura de încălzire a suprafeței metalice sau nemetalice și temperatura de la locul de muncă aflat în apropiere poate fi exprimată ca o funcție de dependență dintre temperatura suprafeței încălzite, gradul de neuniformitate al acestei încălziri (N), distanța de la suprafața considerată, temperatura aerului, viteza curenților de aer și specificul activității tehnologice în ansamblu (influențînd cu precădere creșterea vitezei și duratei de circulație a metalului incandescent, lichid, precum și aglomerarea spațiului secției cu diferite piese, materiale sau chiar mari cantități de metal diferit încălzit).

Cercetări efectuate la unele locuri de muncă din industria siderurgică, constructoare de mașini și chimică, privind folosirea termoindicatorilor, au indicat următoarele aspecte (date spre exemplificare în mod sintetic):

1. În cadrul unei secții de produse refractare, după scoaterea cărămizilor refractare din cuptor, pereții interiori ai acestuia prezentau temperaturi de 185°C în timpul cît se efectuau lucrări de evacuare (golire a cuptorului).

2. În cadrul unei secții „aglomerator minereu" în zona cuptorului propriu-zis de aglomerare, au fost puse în evidență, pe diferite zone ale suprafețelor metalice, temperaturi de 300°C (virajul termoindicatorului $Mn(C_5H_5N)_4(SCN)_2$), iar la banda transportoare, începînd de la zona de ieșire din cuptor, transportînd produsul aglomerat, pe porțiunile laterale, valori cuprinse între 300 și 150°C.

3. Investigarea gradului de încălzire a suprafețelor metalice cu ajutorul termoindicatoarelor într-o secție de furnale a permis evidențierea zonelor periculoase, în care pot interveni accidentări prin arsuri (de exemplu porțiunile metalice încălzite în timpul și la scurt timp după deșarjare, în apropierea locului de scurgere a fontei lichide, încălzirea plăcilor metalice și a pardoselii în imediata vecinătate a zonei unde are loc deșarjarea, diferite piese metalice întrebuințate în deservirea furnalului etc.).

4. La o secție de laminoare au fost puse în evidență temperaturile diferitelor laminate, în funcție de durata de la efectuarea laminării, stabilindu-se o corelație între viteza de răcire a metalului și temperatura mediului ambiant, în funcție de distanța de la suprafața metalică. De asemenea, s-au investigat locurile unde pot apărea accidentări prin arsuri, datorită încălzirii la temperaturi ridicate a metalului, utilajelor, cleștelor de prins laminate etc.

5. Folosirea termoindicatoarelor s-a dovedit a fi utilă la aprecierea gradului de încălzire a unor porțiuni metalice din secțiile de turnătorie oțel și metale neferoase din industria constructoare de mașini.

De asemenea, la efectuarea unor asamblări ale pieselor metalice prin sudură, se poate aprecia, cu ajutorul termoindicatoarelor, viteza de răcire a locului sudat, cu zonarea acestuia, și indicarea momentului în care temperatura nu mai prezintă periculozitate (adică temperatura la care prin atingerea cu porțiuni ale organismului nu mai determină arsuri).

6. În industria chimică pot fi evidențiate gradul de încălzire, precum și neuniformitatea temperaturii la suprafața reactoarelor, cuptoarelor, aparatelor de contact, coloanelor de distilare, de stripare, de cracare, răcitoarelor, deflegmatoarelor, coșurilor etc., fapt care prezintă interes atît pentru conducerea procesului tehnologic, cît și pentru asigurarea unor condiții de muncă corespunzătoare.

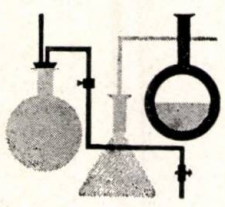
Termoindicatoarele pot fi utilizate și la observarea repartiției temperaturilor în cadrul unor uscătorii, pentru controlarea temperaturii formelor întrebuințate la turnarea, injectarea și presarea materialelor plastice, la controlul temperaturii frînelor, în general a pieselor supuse frecării și a corpurilor în mișcare. De asemenea, se pot folosi pentru aprecierea temperaturii suprafeței carcaselor de la motoarele electrice sau termice, la conductele ce transportă abur supraîncălzit sau aer cald.

Prezintă însemnătate și în cercetările privitoare la transmiterea căldurii, servind la controlul pierderilor de căldură prin radiație, asigurînd astfel elemente suplimentare utile pentru asigurarea unei eficiente ventilații, respectiv condiționări a aerului.

Din cele expuse rezultă că utilizarea termoindicatoarelor sub formă de cretă constituie o metodă simplă, utilă, accesibilă, care, în condiții precizate, poate constitui un auxiliar destul de eficient în scopul definirii gradului de încălzire, a neuniformității temperaturii diferitelor suprafețe metalice sau nemetalice, completînd tehnicile utilizate pentru definirea condițiilor de la locurile de muncă din secțiile productive industriale.

Bibliografie

1. Podjevin, P. și Schnabel, O. În: Protecția Muncii 7, nr. 5 1964, p. 273.
2. Podjevin, P., Schnabel, O. În: Protecția Muncii, 7, nr. 4. 1964, p. 219.
3. Podjevin, P. În: Protecția Muncii 7, nr. 1, 1964, p. 3.
4. Raduca, V. În: Protecția Muncii, 7, nr. 3, 1964, p. 150.
5. Dumitriu, N. În: Protecția Muncii 7, nr. 2, 1964, p. 73.
6. Cadariu, Gh., Crișan, V., Vlad, V., Schorscher, E., Moise, Gh. și Dankner, A. În: Rev. Igiena, **4**, 1954, p. 42.
7. Ioanid, N., Bors, Gh., Popa, I., Zvinca, El. Pucerea, I. În: Rev. Igiena **2**, 1954, p. 64.
8. Niculescu, T. și Ienistea, O. În: Igiena, **4**, 1956, p. 51.
9. * * * Protecția împotriva temperaturilor înalte în industria I.D.T. Protecția Muncii – caiet selectiv, 3, nr. 3, 1960.
10. Armeanu, V. Diamandescu, E., Hornar, S. și Marinescu, L. În: Buletinul Institutului politehnic–Iași – Seria Nouă VII (XI), nr. 3–4 1961, p. 133.
11. Kimmel, E. și Giuran, V. În: Protecția muncii și igiena industrială, caiet selectiv I.D.T. **8**, nr. 2, 1965, p. 56.
12. Armeanu, V., Ianu, A. și Popovici-Albescu-Ileana, Steclaci, A. Studii și cercetări de chimie, **III**, nr. 3–4 1954, p. 123.
13. Belinkii, E. F. și Riskin, I. V. Himia i tehnologhia pigmentov – Leningrad 1960, p. 727–730.
14. Kimmel, E., Gropsian, R. și Cotoșman, A. Studii și cercetări Științe chimice. Academia R.P.R. Baza de Cercetări Științifice din Timișoara, **X**, 2. 1963, p. 253.



Am reținut

pentru dumneavoastră...

Influența parametrilor funcționali asupra eficienței economice a instalațiilor de amoniac a constituit obiectul unei interesante comunicări prezentate de Sales P.M. și Brown F.C., cu prilejul simposionului internațional privind economicitatea fabricației amoniacului, ținut la Londra, la sfîrșitul anului 1970.

Influența materiilor prime folosite în fabricarea amoniacului rezultă din tabela 1, în care sînt date consumurile de materii prime și utilități pe tona de amoniac, în cazul unor instalații cu capacități de producție de 600 t/zi.

Tabela 1

	Gaze naturale	Hidrocarburi lichide	
	reformare cu vapori	(10 500 kcal/kg) reformare cu vapori	9 500 kcal/kg, oxidare parțială
Materii prime	$5{,}4 \cdot 10^6$kcal	0,52 t	0,71 t
Combustibili	$2{,}9 \cdot 10^6$kcal	0,28 t	0,36 t
Energie electrică	25 kWh	30 kWh	320 kWh
Apă de răcire	190 m³	200 m³	300 m³
Apă demineralizată	2,4 m³	2,5 m³	3,6 m³
Catalizatori	0,2 lire	0,2 lire	0,13 lire

În ceea ce privește influența parametrilor funcționali asupra economicității fabricării amoniacului, analiza acestora este făcută pe următoarele faze de fabricație:

— reformarea care se desfășoară într-un reformer primar și secundar și în care metanul este transformat în CO și H_2, în prezența unui catalizator de nichel pe suport, cu ajutorul vaporilor de apă. Gazele rezultate de la reformerul primar reacționează exotermic cu aer în reformerul secundar, pentru a completa conversia metanului la hidrogen și pentru a introduce cantitatea de azot necesară sintezei amoniacului;

— conversia oxidului de carbon în bioxid de carbon, cu ajutorul vaporilor de apă, în prezență de catalizatori pe bază de oxizi de fier și crom sau de cupru, zinc și aluminiu;

— eliminarea bioxidului de carbon;

— eliminarea urmelor de oxid și bioxid de carbon, pentru a preveni otrăvirea catalizatorului de la sinteza amoniacului;

— comprimarea gazului de sinteză și sinteza amoniacului în prezența unui catalizator pe bază de fier.

În ceea ce privește reformarea, se analizează următorii factori:

— presiunea de lucru, care variază, de obicei, în limite între 25 și 35 at. La presiuni mai ridicate, crește prețul de cost al cuptoarelor de reformare, dar aceste creșteri sînt compensate de scăderea prsiunii compresorului gazului de sinteză și de faptul că echipamentul necesar preparării gazului de sinteză este mai compact. Cheltuielile de producție trec printr-un optimum la intersecția dintre curba care indică scăderea costului energiei de comprimare a gazului de sinteză, în cazul utilizării unei presiuni mai ridicate la reformare, și curba de creștere a costului energiei necesare comprimării aerului și a gazului natural în funcție de presiunea utilizată, precum și curba de recuperare a energiei din aburul generat, care scade cu creșterea presiunii.

Consumul de energie pentru o instalație de amoniac de 850 t/zi, folosind ca materie primă gazul natural disponibil la presiunea de 15 at, este indicat, în funcție de presiunea de lucru la reformare, în tabela 2.

Tabela 2

Presiune de reformare, at	28	31,5	35
Putere consumată pentru comprimarea aerului, kW	4 900	5 100	5 250
Putere consumată pentru comprimarea gazului de sinteză, kW	15 800	15 000	14 300
Putere consumată pentru comprimarea gazului natural, kW	1 250	1 350	1 450
Putere necesară pompelor de carbonat, kW	1 050	1 150	1 270
Total putere, kW	23 000	22 600	22 700

În ceea ce privește temperatura de lucru, aceasta este optimă între 7,0 și 50°C în reformerul primar. În ceea ce privește temperatura aerului preîncălzit, aceasta s-a determinat a fi optimă la 480°C, ceea ce permite folosirea unor utilaje confecționate din oțeluri slab aliate.

În privința raportului molar vapori de apă: carbon, acesta s-a dovedit a fi satisfăcător în limitele 3,5 — 4. Necesitatea evitării depunerii de cocs în interiorul reformerului a generat, totuși, utilizarea unui exces de abur.

În ceea ce privește catalizatorul folosit la reformerul primar, studiile efectuate au dus la concluzia că activitatea catalitică scade foarte mult în funcție de timp. În general, se urmărește obținerea de catalizatori cu o activitate superioară, a căror formă fizică să nu fie modificată de-a lungul a 2—3 ani de funcționare. Problema proiectării și, în general, a concepției reformerului primar este deosebit de importantă întrucît o concepție greșită sau o operare greșită poate duce la pierderi mari de amoniac sau la cheltuieli de întreținere mari.

Cuptorul de reformare este un aparat tubular în care, în interiorul țevilor umplute cu catalizator, are loc o reacție puternic endotermică, a cărei viteză este determinată atît de activitatea catalizatorului, cît și de viteza cu care poate fi transferată căldura în interiorul țevilor. Materialul uzual folosit la execuția țevilor este 25 Cr. 20Ni(HK 40). Construcția reformerului trebuie să urmărească următoarele obiective:

— să realizeze un flux de distribuirea căldurii pe cît posibil constant de-a lungul circumferinței țevilor;

— să asigure o distribuire cît mai uniformă a reactanților în fiecare țeavă în parte.

Aceste obiective se realizează printr-o funcționare în echicurent a gazelor fierbinți cu cele de reacție. Întrucît cantitățile de căldură pe care le preiau gazele în timpul descompunerii sînt foarte mari, recuperarea căldurii se realizează cu ajutorul unor schimbătoare de căldură, din care unele sînt montate chiar în interiorul reformerului. Temperatura de ieșire a gazelor din reformer, după răcirea acestora, este cuprinsă între 150 și 300°C, în funcție de condițiile de lucru preconizate. În ceea ce privește conversia oxidului de carbon, aceasta este condusă în condiții optime dacă conținutul în CO la ieșirea din instalație nu depășește 0,3%. De obicei se folosesc catalizatori ieftini pe bază de oxizi de fier, care funcționează la temperaturi ridicate, apoi gazele sînt răcite și trecute peste catalizatori costisitori pe bază de cupru, care funcționează la temperaturi mai joase.

În ceea ce privește eliminarea bioxidului de carbon, se folosesc următoarele medii de adsorbție:

— monoetanolamină;
— carbonat de potasiu fierbinte;
— carbonat de potasiu activat;
— sulfinol;
— apă.

O comparație relativă a costurilor de investiție, a costurilor căldurii necesare și a costului energiei necesare este indicată în tabela 3.

Tabela 3

Procedeul	Costul relativ al investiției	Costul relativ al căldurii	Costul relativ al energiei
Carbonat de potasiu activat	1,0	1,0	1,0
Carbonat de potasiu fierbinte	1,2	1,3	1,3
Monoetanolamină	0,95	2,6	2,4
Sulfinol	1,1	1,2	2,4
Apă	1,8	0	0,7

Din examinarea acestei tabele rezultă că prețul de cost al amoniacului poate fi influențat în mare măsură de procedeul de eliminare a bioxidului de carbon folosit. Astfel, dacă costul apei de răcire este redus, temperatura aerului este, în general, coborîtă, și costul energiei electrice este mic, absorbția cu apă apare interesantă din punct de vedere economic, datorită cheltuielilor reduse de exploatare. În cazul în care prețul de cost al gazului natural este mic, se urmărește realizarea instalației cu eforturi de investiții cît mai reduse, apare interesant, din punct de vedere economic, procedeul cu monoetanolamină. Experții apreciază, însă, că pe ansamblu procedeul de absorbție cu carbonat de potasiu activat apare ca cel mai competitiv, deși fenomenele de coroziune ce apar în acest procedeu și exigențele ce se cer în exploatare condiționează reușita operației.

Eliminarea urmelor de oxid și bioxid de carbon se poate realiza printr-unul din următoarele procedee:

— spălarea gazelor cu o soluție cupro-amoniacală în care se absoarbe, la presiune ridicată și la temperaturi joase, oxidul de carbon;

— metanare, adică trecerea oxidului și a bioxidului de carbon în metan, în prezența unui catalizator de nichel, la temperatura de 350°C.

Datorită faptului că metanarea este net mai avantajoasă în comparație cu absorbția în soluție, optimizarea operației se limitează la optimizarea condițiilor de lucru în metanare, ținînd seamă de faptul că, la temperaturi mai ridicate de lucru, crește costul schimbătoarelor de căldură, însă scade volumul de catalizator.

Problema costului operațiilor de comprimare a gazului de sinteză și a sintezei amoniacului trebuie analizată sub o serie de aspecte, care influențează economicitatea instalațiilor, astfel: presiunea de lucru folosită în instalații variază în general între 280 și 400 at.

În cazul în care întreaga producție de amoniac a instalației trebuie livrată sub formă lichefiată sau cînd o mare parte din aceasta este livrată sub formă de gaze de joasă presiune în alte instalații de pe platformă, apare economică reducerea presiunii de sinteză la 240 at.

În ceea ce privește tipul de convertizor, alegerea trebuie făcută între convertizorul tubular și cel cu răcire intermediară. În primul tip de convertizor volumul catalizatorului este redus la minimum prin determinarea unui profil optim de temperatură în stratul catalitic, prin răcirea în contracurent cu gaze de sinteză reci, în timp ce în al doilea tip de convertizor realizarea unui profil optim de temperatură se efectuează prin răciri intermediare. Pentru instalațiile mici — de pînă la 400 t/zi — sînt, în general, de preferat convertizoarele tubulare, în timp ce pentru linii tehnologice de capacități mai mari apar mai economice convertizoarele cu răcire intermediară.

În privința tipurilor de compresoare la instalațiile mici, sînt preferate compresoarele boxer, în timp ce la cele mai mari sînt preferate compresoarele centrifugale acționate de turbine cu abur care sînt integrate în sistemul de recuperare a energiei din instalație.

Recuperarea căldurii în instalațiile de amoniac se poate face într-un grad variabil între 0 și $0{,}6 \times 10^6$ kcal/t amoniac, cantitate ce se apreciază a fi maximă din punct de vedere economic. Costul investiției este, desigur, mai mare în cazul recuperării căldurii, așa încît, în cazul în care prețul combustibilului este foarte redus și apare necesară realizarea investiției la o sumă minimă posibilă, recuperarea căldurii nu apare a fi soluția cea mai economică. Majoritatea instalațiilor noi merg, însă, pe linia recuperării căldurii pînă la un nivel de $0{,}5 \cdot 10^6$ kcal/t NH_3.

În general, modul de recuperare a energiei depinde de prețul combustibilului și al energiei electrice. În toate schemele de recuperare a energiei trebuie să se țină seamă de următorii factori:

— în reformer sînt necesare cantități mari de abur la 40 at aproximativ 1,6—2,1 t abur/t amoniac;

— pentru eliminarea bioxidului de carbon este necesară, de asemenea, o cantitate de abur de 4—5 at.

În ceea ce privește capacitatea de producție este cunoscut faptul că liniile tehnologice de 1 000—1 500 t/zi sînt uzuale cu utilaje unicat, cu excepția utilajelor pentru eliminarea bioxidului de carbon, unde utilajele-cheie sînt dublate atunci cînd liniile depășesc 800—1 000 t/zi. Problemele de transport și de amplasarea utilajelor în cazul liniilor de 1 000 t/zi nu sînt minore, dacă se ține seama de următoarele caracteristice ale utilajelor-cheie:

Tabela 4

	Lungime, mm	Diametru, mm	Greutate, t
Converter	16 000	2 100	200
Absorber CO_2	42 000	4 400	180
Regenerator CO_2	44 000	5 800	150
Reformerul secundar	10 000	4 200	50

Instalațiile de amoniac sînt mari consumatoare de apă, atît în scopuri tehnologice, cît și pentru răcire. Consumul de apă de răcire poate fi redus prin extinderea răcirii cu abur la răcirea absorbantului de bioxid de carbon, la răcitoarele dintre compresoare, la condensatoarele turbinelor etc. Toate aceste măsuri pot duce la atingerea unui consum de 0,7—1,5 m³ apă/t amoniac.

Dinamica producției de monomeri pentru cauciucurile stereospecifice constituie subiectul unor numeroase articole apărute în ultimul timp în literatura de specialitate din străinătate, poate datorită faptului că în timp ce butadiena pare a fi excedentară de-a lungul actualului deceniu ca urmare a dezvoltării continue a instalațiilor de piroliză din care aceasta rezultă ca subprodus, izoprenul continuă să fie deficitar.

În cazul izoprenului, aspectele economiei legate de eficiența acestuia au un caracter original față de majoritatea produselor chimice. Întrucît principalul consumator actual de izopren a devenit cauciucul poliizoprenic și întrucît acesta înlocuiește cauciucul natural, eficiența economică a procedeelor de fabricație a izoprenului este în ultimă analiză determinată de prețul cauciucului natural care variază destul de des în funcție de un mare număr de factori, și anume: politici, geografici și strategici. Datorită acestei situații mulți specialiști apreciază

că în viitorul apropiat, prin construirea unor instalații de capacități mari de izopren și cauciuc poliizoprenic, se va ajunge indirect la o stabilizare a prețului cauciucului natural. Procedeele folosite la producerea izoprenului se pot grupa în două mari categorii, și anume: în procedee de sinteză din materii prime ieftine și procedee de extracție atunci cînd izoprenul rezultă ca subprodus. Pentru fabricarea cauciucului *cis-poli*-izoprenic, monomerul trebuie să fie lipsit de impurități, o importanță deosebită în acest sens prezentînd ciclopentadiena, acetilenele și compușii carbonilici, care reacționînd cu catalizatorii organometalici folosiți inhibă stereospecificitatea polimerizării și modifică curba de distribuție a greutății moleculare a polimerului format. O compoziție medie de izopren apt pentru fabricarea cauciucului poliizoprenic este următoarea:

— izopren % min.	97
— dimerul izoprenului % max.	0,1
— alfa-olefine, % max.	1,0
— beta-olefine % max.	2,8
— acetilenă max.	50 p.p.m.
— alene max.	50 p.p.m.
— Carbonili max.	10 p.p.m.
— sulf max.	5 p.p.m.
— piperilenă max.	80 p.p.m.
— ciclopentadienă max.	1 p.p.m.
— peroxizi max.	5 p.p.m.
— acetonitril max.	8 p.p.m.

Este de subliniat faptul că nu chiar toate procedeele aplicate permit obținerea unui produs de această calitate și că fiecare procedeu de polimerizare implică de fapt o calitate proprie, cel mai bun test al calității monomerului fiind testul de polimerizare și de analiză a proprietăților cauciucului obținut. După unele studii instalațiile de izopren existente în lume, în anul 1971, sînt următoarele (tabela 1).

Din analiza tuturor procedeelor publicate rezultă că în prezent sînt șase procedee industrializate, sau care sînt apte pentru a fi industrializate.

Procedeul cel mai răspîndit este cel de obținerea izoprenului prin dehidrogenarea izoamilenei. Izoamilena se găsește în proporție de 10% în fracția de gazolină rezultată de la cracarea catalitică. Printr-o prefracționare a gazolinei pentru eliminarea fracțiilor superioare, conținutul în izoamilenă al gazolinei crește pînă la 30%. Din această fracțiune izoamilena este extrasă cu acid sulfuric, apoi dehidrogenată la izopren, care este separat din masa de reacție prin distilare extractivă cu ajutorul acetonitrilului și apoi purificat.

Procedeul de obținere a izoprenului prin dehidrogenarea izopentanului constă dintr-o adaptare a procedeului Houdry de obținere a butadienei prin dehidrogenarea catalitică a fracției C_4. Procedeul nu a fost aplicat încă la scară industrială. El folosește în locul fracțiunei C_4 fracțiunea C_5 ce conține izopentan și o dehidrogenează catalitic, din masa de reacție extrăgîndu-se prin distilare extractivă izoprenul care apoi este purificat.

Procedeul de obținerea izoprenului prin dimerizarea propilenei a fost pus la punct de Goodyear-Scientific Design și este utilizat în S.U.A. de Goodyear. Procedeul constă din dimerizarea propilenei la 2-metil-1-pentenă, din izomerizarea acestuia la 2-metil-2-pentenă și din cracarea acesteia din urmă la izopren și metan. În ultimii ani a început să prezinte interes sinteza izoprenului din izobutenă și formaldehidă.

În Uniunea Sovietică sînt în funcțiune două astfel de instalații de capacități mari. Procedee similare sînt studiate în faza-pilot de Institut Français de Pétrole, de British Petroleum de Kurashiki Rayon și de Farben-Fabrik Bayer.

În principiu, procedeul constă dintr-o condensare a izobutenei cu două molecule de formaldehidă, cu formarea de 4,4-dimetildioxan-1,3 urmată de ruperea ciclului dioxanic cu formarea de izopren, formaldehidă și apă. O variantă a acestui procedeu a fost cercetată de Sumimtomo și Takeda și constă din fabricarea izoprenului din izobutenă, metanol și oxigen, iar Marathon Oil cercetează o variantă axată pe reducerea produselor secundare și reciclarea formaldehidei. Grupul italian SNAM a pus la punct un procedeu pentru obținerea izoprenului din acetilenă și acetonă, pe baza căruia construiește o instalație cu o capacitate de producție de 30 000 t/an. Procedeul pornește de la materii prime scumpe și implică numeroase faze ce pot fi rezumate astfel:

Tabela 1

Țara	Procedeul	Capacitatea actuală estimată, t/an	Capacitatea viitoare aproximată, t/an
S.U.A.			
Shell	dehidrogenarea izoamilenei	55 000	
Goodrich	dehidrogenarea izoamilenei	45 000	
Goodyear-	— dimerizarea propilenei — extracție cu acetonitril	75 000	
Esso	extracție cu acetonitril		
Olanda			
Shell	dehidrogenarea izoamilenei	50 000	
U.R.S.S.			
	— din izobutenă și formaldehidă — prin dehidrogenarea izopentanului	2 × 50 000	
Italia			
ANIC	SNAM — acetilenă-acetonă		30 000
R. F. a Germaniei			
Erdölchemie	BASF — extracție		80 000
Japonia			
Japanese Geon	Extracție DMF		25 000
Japan Syntetic Rubber	Extracție acetonitril		30 000
Asahi Chemical	Extracție		30 000
Kurashiki Rayon	Izobutenă și formaldehidă		30 000

— condensarea acetonei cu acetilenă, cu formare de 3-metil-1-butin-3-ol;

— hidrogenarea 3-metil-1-butin-3-ol la 3-metil-1-buten-3-ol;

— deshidratarea 3-metil-1-buten-3-ol la izopren și apă.

O a doua categorie de procedee obțin izoprenul prin extracție din fracțiunea C_5 (olefine, diolefine, acetilene), diferența dintre procedee fiind de fapt diferența dintre solvenții folosiți. Astfel, Esso, Shell, Atlantic folosesc acetonitrilul la diverse concentrații în amestec cu apa, iar Japanese Geon folosește dimetilformamida. BASF preconizează în cadrul unei mari instalații de extracție, folosirea N-metilpirolidinei.

Procedeul sovietic de fabricarea izoprenului din izobutenă și formaldehidă constituie obiectul unor brevete patentate în majoritatea țărilor vest-europene. Calitatea izoprenului obținut este următoarea:

— izopren, min	99,6%
— monoolefine, max.	0,4%
— piperilenă, max.	80 p.p.m.
— ciclopentadiena, max.	1 p.p.m.
— acetilene, max.	3 p.p.m.
— carbonili, max.	5 p.p.m.
— umiditate	10 p.p.m.

Ca materii prime se folosesc o soluţie apoasă de formaldehidă şi izobutenă. În principiu este posibilă folosirea oricărei fracţiuni C_4 ce conţine izobutenă, dar în practică se preferă una din următoarele fracţiuni:

— o fracţiune C_4 rezultată de la cracarea ţiţeiului după separarea butadienei;

— o fracţiune C_4 obţinută prin dehidrogenarea izobutanului.

Conţinutul în izobutenă al acestor fracţiuni este în medie între 40 şi 55%. Izobutena este convertită cu un randament de 90% şi cu o selectivitate de 70% în 4,4-dimetildioxan-1,3 (DMD). Ca reacţie secundară, izobutena trece parţial în alcool butilic terţiar. Prezenţa *n*-butenelor nu afectează reacţia principală, întrucît în condiţiile de reacţie aceste olefine reacţionează mult mai lent decît izobutena. Cel mai nedorit component al materiei prime îl constituie 1,3-butadiena întrucît aceasta reacţionează cu formaldehida formînd 4-vinildioxan-1,3 care formează la cracare ciclopentadiena.

Procedeul sovietic de fabricarea izoprenului cuprinde următoarele faze:

— sinteza DMD-ului din izobutenă şi formaldehidă;

— descompunerea termică a DMD la izopren;

— recuperarea şi purificarea izoprenului.

În prima fază, soluţia de formaldehidă reciclată, amestecată cu formaldehidă proaspătă, se introduce în reactor împreună cu acidul sulfuric folosit drept catalizator. Această fază apoasă circulă în reactorul tubular în contracurent cu fracţiunea C_4 la temperaturi între 90 şi 95°C şi la presiuni între 17 şi 20 at. Produsele rezultate (DMD, TBA etc.) sînt trecute apoi la distilare de unde se separă fracţiunea C_4 nereacţionată şi un DMD brut care este supus apoi unei rectificări pentru eliminarea produselor cu punct de fierbere superior, cunoscute sub denumirea de Rezidol I. Această fracţiune constituie un amestec de dioli, alcooli ai dioxanului etc., care prin fracţionare poate fi reutilizată la fabricarea izoprenului, a izobutenei şi a formaldehidei sau arsă drept combustibil.

Faza apoasă ce se evacuează din reactor este recirculată cu fracţiunea proaspătă C_4 pentru eliminarea DMD înainte de a trece la o instalaţie de distilare pentru recuperarea şi reconcentrarea formaldehidei.

În a doua fază DMD-ul reciclat de la faza a III-a este amestecat cu DMD-ul rectificat de la prima fază evaporat şi introdus împreună cu abur supraîncălzit într-un reactor de cracare. Descompunerea DMD-ului are loc la temperaturi între 350 şi 400°C, la presiunea de 2 at, într-un reactor adiabatic multistrat, folosind drept catalizator fosfatul de calciu activat, prin adaosul continuu al unor mici cantităţi de acid fosforic în aburul supraîncălzit, introdus în reactor împreună cu DMD-ul.

Instalaţia cuprinde două astfel de reactoare, care sînt operate alternativ, unul fiind în exploatare în timp ce celălalt este în regenerare. În aceste reactoare DMD-ul este cracat în proporţie de 90—95%, cu o selectivitate pentru izopren de 80—85%. Ca reacţii secundare se formează din TBA şi parţial din DMD, izobutena. În timpul cracării catalizatorul se cocsează pierzînd din activitate, fapt ce impune periodic regenerarea acestuia cu un amestec de abur-aer.

Faza a treia constă din răcirea şi condensarea vaporilor rezultaţi de la cracare şi care conţin izopren, izobutenă, formaldehidă, abur, produse cu punct de fierbere ridicat şi mici cantităţi de gaze. Răcirea şi condensarea se face în mai multe trepte. Pe una din trepte echipată cu un separator se separă soluţia apoasă de formaldehidă, care se recuperează şi se reintroduce în circuit, după o reconcentrare prealabilă. Gazele sînt trimise la o faclă, iar faza organică este trimisă la distilare pentru eliminarea produselor cu punct de fierbere ridicat şi a izobutenei. Izobutena se obţine cu o puritate ridicată (99,5%) şi poate fi reintrodusă în circuit sau utilizată pentru alte sinteze. Izoprenul brut este trimis la o rectificare finală pentru obţinerea unui produs cu o puritate de 99,6% apt pentru polimerizare.

Din produsele cu punct de fierbere ridicat prin fracţionare se recuperează DMD nedescompus şi metildihidropiranul care poate fi, de asemenea, cracat pentru obţinerea de izopren.

Aşa cum s-a menţionat anterior, în prezent, încă majoritatea izoprenului produs pe plan mondial se realizează prin extracţia acestuia dintr-o fracţiune de izoamilenă dehidrogenată prin distilare extractivă cu ajutorul acetonitrilului. În Europa şi în Japonia o altă sursă o constituie fracţiunea C_5 rezultată din instalaţiile de cracare.

Calitatea izoprenului obţinut prin extracţie depinde de gradul de fracţionare al fracţiei şi de faptul dacă se aplică sau nu tratamentul chimic. Procedeul ARCO produce un izopren cu o concentraţie minimă de 99,5% şi cu următoarele impurităţi:

— monoolefine C_5 % max.	5
— pentadiene, max.	80 p.p.m.
— acetilene, max.	50 p.p.m.
— ciclopentadienă, max.	3 p.p.m.

Fracţiunea C_5, ce conţine izopren, poate fi obţinută fie prin dehidrogenarea izoamilenei sau a izopentanului, sau din cracarea ţiţeiului sau a motorinei pentru producerea de olefine. Prima sursă este încă în prezent principala sursă de izopren, dar cea de-a doua sursă tinde să ocupe locul întîi în Europa şi în Japonia, ca urmare a construirii de noi pirolize cu capacităţi de producţie pînă la 500 000 t/an, exprimate în etilenă. Din aceste instalaţii atît butadiena, cît şi izoprenul revin la un preţ de cost minim.

Procedeele de extracţie ale izoprenului, cuprind toate următoarele trei faze:

— eliminarea ciclopentadienei;

— distilarea extractivă;

— superfracţionarea.

În prima fază, din fracţiunea C_5 conţinînd izopren, trebuie eliminată ciclopentadiena, care dimerizînd uşor poate înfunda refierbătoarele. Eliminarea ciclopentadienei şi a hidrocarburilor superioare se face prin încălzirea fracţiunei C_5 în masă, pentru formarea dimerului urmată de distilarea izoprenului. Ciclopentadiena eliminată pe la baza coloanei se recuperează şi se valorifică la fabricarea pesticidelor, a unor copolimeri şi a unor răşini.

În faza a doua, fracţiunea C_5 este supusă unei fracţionări pentru eliminarea fracţiei C_4 şi apoi unei distilări extractive cu acetonitril. Datorită faptului că solubilitatea hidrocarburilor în acetonitril scade în ordinea: diolefine, monoolefine, parafine, diolefinele împreună cu acetilenele rămîn în soluţia de acetonitril din care se separă printr-un striper, acetonitrilul ce se recirculă de izoprenul brut.

În faza a treia izoprenul brut este supus unei superfracţionări din care se separă acetilenele şi 1-4-pentadiena prezentă, de izopren.

Dintr-o analiză economică recent efectuată rezultă că izoprenul produs în prezent prin sinteză revine la un preţ de cost între 30 şi 33 cenţi/kg. Conform aprecierilor făcute de Power Gas procedeul ARCO de extracţia izoprenului cu acetonitril duce la un preţ de cost de 17 cenţi/kg, pentru o instalaţie de 20 000 t/an, ce preia 150 000 t/an fracţiune C_5 provenită de la cracare şi avînd un conţinut de 15% izopren. Costul unei instalaţii de extracţie, la capacitatea amintită este apreciată la 3,5 mil. dolari la limita bateriei.

Evaluări făcute asupra procedeului sovietic de sinteză a izoprenului din izobutenă şi formaldehidă, în condiţiile preţurilor din vestul Europei, considerînd preţul izobutenei din fracţiunea C_4 folosită ca materie primă la 22 dolari/t şi a metanolului la 50 dolari/t, permit să se aprecieze că preţul de cost al izoprenului de o calitate superioară nu depăşeşte 20 cenţi/kg şi că volumul investiţiilor la limita bateriei, pentru o instalaţie de 60 000 t/an atinge 13,43 mil. dolari.

Dacă la preţul monomerului se mai adaugă şi costul polimerizării se poate conchide că în prezent cauciucul poliizoprenic realizat pe bază de izopren de extracţie poate fi produs la un preţ de cost sub nivelul cel mai redus la care poate ajunge cauciucul natural. Dacă preţul acestuia din urmă continuă să crească puţin, producţia de izopren de sinteză devine, de asemenea, rentabilă.

Cu totul alta este situaţia celuilalt monomer folosit în industria cauciucurilor sintetice, şi anume butadiena. Volumul producţiei acesteia este de cu totul alt ordin de mărime, şi este determinat de principalii săi consumatori. Volumul producţiei, al consumului şi al capacităţilor de producţie pentru ţările Europei de vest, actual şi de perspectivă este indicat în tabela 2.

Dinamica capacităţilor de producţie, a producţiei şi a consumului de butadienă din S.U.A., în perioada 1969—1975, este indicată în tabela 3.

În Japonia dinamica producţiei de butadienă şi de etilenă este pentru aceeaşi perioadă, prezentată în tabela 4.

Din studiile efectuate, a rezultat că din producţia de butadienă în Europa 96% este destinată producţiei de cauciucuri sintetice, în timp ce în S.U.A. pentru această producţie se consumă numai 79%.

Tabela 2

	1969	1975	1980
Capacitate, t/an	940 000	2 000 000	—
Producţie, t/an	760 000	1 600 000	2 200 000
Consum, t/an	700 000	1 050 000	1 360 000
Consum defalcat pentru:			
Cauciuc SBR	370 000	500 000	590 000
Latex SBR	50 000	144 000	190 000
Polibutadienic	158 000	270 000	345 000
Cauciuc nitril	31 000	46 000	55 000
Cloropren	13 000	32 000	42 000
ABS	12 000	37 000	66 000
Nylon 12	6 000	10 000	16 000
Alţi polimeri	6 000	12 000	24 000

Tabala 3

	1969	1975
Capacitate, mii t	1 640	2 100
Producţie, mii t	1 420	1 900
Consum, mii t	1 440	1 880

Tabela 4

	1969	1975
Etilena capacitate, mii t	2 400	7 300
Etilena, producţie, mii t	2 360	6 300
Butadienă, capacitate, mii t	440	
Butadienă, producţie, mii t	420	900
Butadienă consum, mii t	370	870

În ceea ce priveşte producţia de cauciuc butadien-stirenic, în ţările vest-europene producţia este destul de echilibrată cu consumul. În prezent, se exportă cantităţi mici în S.U.A. şi Canada, dar creşterea în perspectivă a consumului intern în ţările vest-europene, nu va mai face posibilă continuarea exportului. Principalul consumator de cauciuc butadien-stirenic, în ţările europene şi în S.U.A. este industria anvelopelor, care a preluat în 1969 68% din producţie în S.U.A. şi 70% în ţările vest-europene. Pentru perioada 1969—1975 se prevede o creştere a consumului de cauciuc butadien-stirenic de 8% anual în ţările vest-europene şi de numai 4% în perioada 1975—1980. Ceilalţi consumatori de cauciuc butadien-stirenic care nu preiau mai mult de 30% din producţie, sînt industria cablurilor, a furtunurilor şi a încălţămintei, ramuri ce se prevăd a prezenta un indice de creştere a consumului anual de 4%, de-a lungul actualului deceniu. În ceea ce priveşte producţia de latexuri din cauciuc butadien-stirenic, care include şi produse buretoase, precum şi lacuri cu emulsii de cauciuc, indicele de creştere a producţiei se prevede a fi de 7,8% anual în perioada 1969—1975 şi de 6% anual pentru perioada 1975—1980.

În ceea ce priveşte cauciucul polibutadienic, care a pătruns pe piaţa europeană la începutul deceniului, a cunoscut indicele cel mai mare de creştere anuală a producţiei în ţările vest-europene. Astfel, în perioada 1962—1965 producţia de cauciuc polibutadienic a crescut cu un indice mediu anual de 25%, scăzînd în ultimii ani la 14%. Din producţia acestui cauciuc circa 85% este utilizată în industria anvelopelor şi 10—12% la fabricarea polistirenului de înaltă rezistenţă la şoc. În perioada 1969—1975 se prevede un indice mediu de creştere de 9,3% anual şi de 5,1% în perioada 1975—1980.

Cauciucurile nitrilice şi latexurile acestora, au găsit aplicaţii interesante în industria textilă şi a hîrtiei. Ca urmare, de la un indice anual de creştere de 7—8% din ultimii ani, indicele de creştere al producţiei în perioada 1969—1975 va scădea numai la 6,5% şi numai la 3,9% pentru perioada 1975—1980.

Cauciucul policloroprenic care a avut un indice de creştere mediu anual de 17% în perioada 1965—1969 se va reduce la 8% în perioada 1969—1975 şi la 6% în perioada 1975—1980.

Răşinile ABS (acrilonitrilbutadien-stirenice) care abia au pătruns în ţările vest-europene au avut un indice de creştere de 30% pînă în anul 1969. În perioada 1969—1975 se întrevede o creştere de 20% anual şi de 12% în perioada 1975—1980. În ipoteza în care în perioada 1975—1980 aceste răşini vor fi utilizate la confecţionarea caroseriilor de automobile, acest indice va fi mult mai mare.

În sfîrşit, cel din urmă consumator de butadienă şi în acelaşi timp cel mai nou, îl constituie cea mai flexibilă şi mai uşoară poliamidă, şi anume nylonul 12 care foloseşte ca materie primă trimerul butadienei, respectiv ciclododecatriena.

Preţul relativ ridicat al acestei poliamide îi limitează deocamdată utilizările şi indicele de creştere al producţiei în perspectivă la numai 10% anual.

Problema asigurării cu materii prime cît mai ieftine a industriei fibrelor poliesterice a constituit în deceniul trecut obiectul unui volum important de cercetări, desfăşurat practic pe toate continentele şi cu rezultate oricum interesante în Japonia şi S.U.A.

Ani de-a rîndul, polietilentereftalatul se obţinea pornind de la etilenglicol şi dimetiltereftalat. În deceniul trecut au fost puse la punct trei procedee de obţinerea acidului tereftalic liber. Unul din acestea, procedeul Mobil (S.U.A.) este aplicat industrial de peste cinci ani, într-o instalaţie amplasată în cadrul unui complex petrochimic de la Beaumont-Texas.

Utilizarea acidului tereftalic, în locul dimetiltereftalatului, prezintă următoarele avantaje:

— viteza de reacţie a etilenglicolului cu acidul liber este mai mare decît cu dimetilesterul acestuia;

— consumul specific de etilenglicol este mai redus;

— acidul tereftalic pe mol de radical de tereftalat este mai ieftin decît dimetiltereftalatul;

— se elimină operaţia de recuperare şi reciclare a metanolului;

— se reduc dimensiunile şi investiţiile în secţia de esterificare a acidului tereftalic cu etilenglicolul.

Primele prevederi ale procedeului industrializat de Mobil, aparţinînd societăţii Olin Mathieson au fost înregistrate în anul 1963 şi s-au referit la oxidarea în fază lichidă a alchilaromaticelor la acizi polibazici şi la purificarea parţială a acestora. Ulterior, s-a trecut la pilotarea procedeului, şi apoi la punerea în funcţiune a unei instalaţii semiindustriale de circa 1 100 t pe an acid tereftalic. În paralel cu aceste lucrări cercetările s-au axat şi pe punerea la punct a unor procedee de purificare a acidului tereftalic pentru obţinerea unui produs de o puritate satisfăcătoare pentru polimerizare. După punerea la punct în faza de laborator, procedeul de purificare a fost experimentat într-o instalaţie-pilot, şi apoi într-una semiindustrială. Chiar în timpul proiectării instalaţiei industriale, s-au adus acesteia îmbunătăţiri.

Această instalaţie cu o capacitate iniţială de 22 000 t pe an a fost dublată în scurt timp şi triplată în anul 1969 ajungînd în prezent la aproape 70 000 t/an acid tereftalic. Dificultăţile întîmpinate iniţial în instalaţia industrială datorită unor utilaje, au fost în scurt timp, remediate, instalaţiei industriale introducîndu-i-se multe îmbunătăţiri, ca urmare a experienţei acumulate în operarea instalaţiei şi a cercetărilor desfăşurate în continuare. Procedeul Mobil constă din oxidarea directă cu aer sau oxigen a paraxilenului în mediu de acid acetic lichid, în prezenţa unui catalizator solubil pe bază de cobalt şi a unui activator corespunzător. În mod obişnuit procedeul foloseşte un oxigen cu o puritate de 95% şi metiletilcetona ca activator. În procesul de oxidare a paraxilenului se formează şi un număr mare de produse intermediare, care se separă de acidul tereftalic format datorită faptului că acesta din urmă fiind mult mai puţin solubil în acid acetic decît celelalte produse de oxidare, se separă prin precipitare din masa de reacţie, care este supusă filtrării sau centrifugării.

Mecanismul de reacţie a acetatului de cobalt folosit drept catalizator şi a metiletilcetonei ca activator nu este pe deplin elucidat. Din cercetările efectuate a rezultat că o funcţie importantă a metiletilcetonei este aceea de a forma radicali conţinînd oxigen cu o viteză de reacţie optimă, care regenerează catalizatorul Cobalt (III). Metiletilcetona este şi ea oxidată la acid acetic, bioxid de carbon şi apă.

Procedeul cuprinde următoarele faze:

1. O fază de oxidare catalitică în mediu lichid folosind oxigen gazos dizolvat.
2. Separarea acidului tereftalic brut cristalizat din solvent.

3. Eliminarea primară a impurităţilor prin dizolvarea parţială.

4. Separarea acidului tereftalic solid şi uscarea acestuia pentru obţinerea unui produs tehnic apt pentru fabricarea dimetiltereftalatului.

5. Prelucrarea solventului prin distilare pentru recuperarea acidului acetic, a metiletilcetonei şi a produselor intermediare de oxidare ce sînt reintroduse în circuit, de apa de reacţie.

6. Purificarea finală a acidului tereftalic brut prin sublimarea directă, urmată de tratare catalitică în fază de vapori şi de recristalizare.

În prima fază, în care mediul de reacţie este acidul acetic, reactorul este alimentat continuu cu reactanţi proaspeţi, catalizator şi activator şi cu produse recirculate reîntoarse de la evaporator. Acestea sînt produsele intermediare de oxidare rezultate într-o etapă anterioară şi separate în faza a cincea. Instalaţia cuprinde mai multe reactoare de oxidare montate în paralel care sînt operate independent cu multă flexibilitate. Conţinutul reactoarelor este amestecat continuu pentru obţinerea unei dispersii optime a oxigenului în masa de reacţie şi o suspensie omogenă a acidului tereftalic format în timpul procesului. Reacţia fiind puternic exotermică, căldura de reacţie este preluată prin recircularea masei de reacţie printr-un schimbător de căldură exterior reactorului, răcit cu apă. Fiecare reactor este echipat şi cu un separator în care produsele de reacţie sînt introduse după terminarea oxidării pentru separarea produselor gazoase (în principal bioxidul de carbon). Masa de reacţie lichidă ce conţine în suspensie cristale de acid tereftalic brut este colectată într-un rezervor în care are loc răcirea şi scoaterea acesteia de sub presiune. Cu acest prilej se mai separă şi o cantitate de bioxid de carbon neseparată în separator.

După răcire masa de reacţie, de aspectul unui şlam, este trecută printr-o centrifugă continuă în care se separă cristalele brute de acid tereftalic ce sînt apoi spălate şi evacuate. Soluţiile mumă şi lichidele de spălare sînt colectate şi trimise la secţia de recuperarea solventului. Aceste lichide conţin în afară de acid acetic, apă, acetat de cobalt şi metiletilcetonă toate produsele intermediare de oxidare, precum şi paraxilen neoxidat, produse ce se recuperează şi sînt retrimise la oxidator. Turtele de acid tereftalic brut de pe centrifugă sînt trimise la prima fază de purificare prin dizolvare parţială.

În prima fază de purificare şlamul de acid tereftalic brut în acid acetic este încălzit continuu într-un cuptor cu ardere şi apoi încălzit la temperaturi ridicate pentru perioade scurte, într-o cameră de încălzire specială. Această operaţie se face pentru a trece în soluţie, respectiv în acid acetic, impurităţile şi în principal acidul paratoluic, a paracarboxibenzaldehidei, precum şi a acetatului de cobalt folosit drept catalizator din masa de cristale brute, întrucît acidul tereftalic este mai puţin solubil în acidul acetic decît produsele de oxidare intermediară. După ce are loc această operaţie masa de cristale este răcită într-un cristalizator. De aici slamul este trecut printr-un răcitor rapid sub vid pentru recuperarea parţială a acidului acetic. Cristalele de acid tereftalic sînt separate de soluţiile mumă prin filtrare continuă, soluţiile mumă şi lichidele de spălare sînt trimise la secţia de recuperare a solvenţilor.

Turtele de acid tereftalic sînt uscate într-un uscător cu un circuit de azot fierbinte menit să antreneze urmele de acid acetic din acidul tereftalic. Circuitul de azot-acid acetic este răcit pentru recuperarea componenţilor.

Acidul tereftalic astfel purificat conţine urme de acid acetic, circa 0,5% paracarboxibenzaldehidă, precum şi urme de impurităţi nevolatile. Compoziţia acidului tereftalic astfel purificat este următoarea:

— Acid tereftalic, min.	99%
— Alte produse organice, max.	1%
— Substanţe volatile, %	0,02
— Cenuşă, max.	20 p.p.m.
din care:	
Fier, max.	3 p.p.m.
Cobalt, max.	15 p.p.m.

Cea de-a cincea fază, şi anume de recuperarea solventului, constă dintr-o distilare primară în care se separă pe la partea superioară acidul acetic brut, apa, majoritatea paraxilenului nereacţionat, precum şi metiletilcetona, iar pe la partea inferioară se separă produsele de oxidare intermediare ce se reîntorc în oxidatoare. Produsele evacuate pe la partea superioară a primei coloane sînt introduse într-o a doua coloană în care pe la partea superioară se evacuează apa şi produsele volatile, iar pe la bază un acid acetic de 97%. Acest acid acetic este redistilat într-o a treia coloană pentru obţinerea unui acid acetic glacial. Produsele evacuate din cea de-a doua coloană după condensare se separă într-un strat apos şi un strat organic. Stratul apos conţinînd circa 90% apă este introdus într-o coloană pentru separarea metiletilcetonei care este reciclată.

Purificarea finală a acidului tereftalic constituie ultima fază a procedeului. În această fază trebuie eliminat cobaltul, fierul, acidul toluic, paracarboxibenzaldehida şi urme ale altor produse anorganice şi organice. Cu toate că toate aceste impurităţi nu depăşesc împreună 1% din greutatea acidului tereftalic este necesară eliminarea lor pentru a putea fi utilizat la fabricaţia de fibre poliesterice. Purificarea acidului tereftalic în această fază constă dintr-un proces de sublimare continuă, care include vaporizarea, tratamentul catalitic al acidului tereftalic în fază de vapori, separarea produselor nevolatile şi condensarea acidului tereftalic purificat.

Pentru sublimare se foloseşte un curent de abur în care se introduc mici cantităţi de hidrogen şi mici cantităţi de catalizator solid. Tratamentul catalitic are ca scop eliminarea produselor colorate, precum şi a paracarboxibenzaldehidei. După tratamentul catalitic vaporii de acid tereftalic în amestec cu vaporii de apă sînt filtraţi pentru reţinerea impurităţilor nevolatile. Eliminarea acestora este foarte eficientă reducîndu-se conţinutul în metale sub 2 p.p.m. Cu acest prilej se separă şi catalizatorul solid introdus la purificare. Filtrul este spălat periodic cu abur pentru recuperarea catalizatorilor şi a impurităţilor nevolatile, respectiv pentru regenerarea filtrului.

După filtrare vaporii de acid tereftalic sînt condensaţi prin răcire directă cu aburi de joasă presiune şi apă demineralizată. Prin reglarea corectă a condiţiilor de lucru acidul benzoic şi toluic rămîn în fază de vapori şi sînt condensaţi ulterior. După desublimare, cristalele de acid tereftalic pur sînt recuperate cu ajutorul unor cicloane montate în serie. Apoi gazele sînt din nou filtrate pentru reţinerea totală a acidului tereftalic. Calitatea acidului tereftalic astfel obţinut este următoarea:

— *p*-carboxibenzaldehidă, p.p.m.	20—50
— Culoare DMF	5—10
— Cenuşă p.p.m.	3
— Apă % max.	0,1
— Metale:	
Aluminiu max. p.p.m.	0,1
Magneziu max. p.p.m.	0,1
Calciu max. p.p.m.	0,1
Potasă max. p.p.m.	0,1
Sodiu max. p.p.m.	0,1
Fier max. p.p.m.	0,2
Cobalt max. p.p.m.	0,2
Nichel, crom, molibden, titan, fiecare sub	0,1 p.p.m.

Indicatorii tehnico-economici pentru o instalaţie de acid tereftalic cu o capacitate de producţie între 100 000 şi 250 000 t/an sînt următorii.

Investiţii la limita bateriei în dolari t/an	165—187
Consumuri specifice pe t acid tereftalic:	
— paraxilen (100%)	0,68 t
— metiletilcetonă	0,24 t
— oxigen (99,5%)	0,90 t
Acid acetic rezultat ca subprodus	0,26 t
Cost catalizatori şi chimicale	6,6 dol/t
Abur	10 t
Energie electrică	240 kWh
Apa de răcire	100 m^3/t
Apă demineralizată	6 m^3/t
Personal de operare, 7 oameni pe schimb	

Un fapt caracteristic procedeului descris îl constituie măsurile de siguranţă impuse de pericolul de explozie inerent proceselor de oxidare a hidrocarburilor, în urma unor minuţioase cercetări. În transportul şi depozitarea acidului tereftalic se foloseşte un curent de azot sau un curent de aer cu un conţinut în oxigen ce nu depăşeşte 10% tocmai pentru a preveni orice pericol de explozie. În plus s-au luat toate măsurile de prevenirea exploziei la manipularea pulberilor.

Datorită faptului că procedeul descris operează la presiuni şi temperaturi moderate în absenţa oricărui halogen, majoritatea utilajelor sînt confecţionate din oţel inoxidabil. Pentru manipularea şi depozitarea acidului tereftalic poate fi utilizat aluminiul sau oţelul inoxidabil. Produsele reziduale nevalorificabile sînt supuse unei oxidări biologice sau arse.

În Anglia, la Runcorn, se construieşte o fabrică de acid fluorhidric anhidru, cu o capacitate anuală de 15 000 t.
Instalaţia a fost contractată cu Societatea Buss, care asigură know-how, proiectarea, o parte din utilaje, precum şi punerea în funcţiune.
Ca materie primă se va utiliza fluorura de calciu. Produsul finit este destinat fabricării fluorocarburilor.
Darea în funcţiune va avea loc, probabil, în 1973.

★

În Japonia, la Minato — prefectura Aichi, este în construcţie o fabrică de formaldehidă, cu o capacitate anuală de 80 000 t, care va aplica procedeul BASF.
Investiţiile sînt apreciate la 1,7 mil. dolari şi fabrica urmează a fi gata în 1972.

★

Societatea austriacă OSW şi-a îmbunătăţit procedeul de fabricare a fluorurii de aluminiu. Modificarea esenţială constă în calcinarea produsului pentru eliminarea apei de cristalizare, într-un cuptor în strat fluidizat.
Aceste îmbunătăţiri se aplică în instalaţia în curs de montaj în S.U.A. şi urmează a fi extinse şi la fabrica societăţii de la Linz.

★

De curînd a fost semnat un contract între societatea braziliană Industria Quimica şi societatea engleză Foster Wheeler, privind construirea în Brazilia, la Camacari, a unei instalaţii pentru fabricarea melaminei, după procedeul Stamicarbon.
Capacitatea de producţie va fi de 8 000 t/an. Darea în funcţiune este prevăzută pentru jumătatea anului 1973.
Investiţia, de 1,24 mil. lire, va fi finanţată de un consorţiu englez format din principalele bănci ale acestei ţări.

★

În India, la Karwar — statul Mysore, se construieşte, cu asistenţa tehnică a firmei Krebs, o fabrică pentru electroliza clorurii de sodiu, cu o capacitate zilnică de 100 t sodă caustică şi 90 t clor.
Intrarea în funcţiune va avea loc în decembrie 1973.

★

Societatea Phillips a pus la punct un nou procedeu pentru fabricarea fluorocarburilor prin fluorurare electrochimică (ECF), într-o instalaţie-pilot, care a permis obţinerea unor cantităţi suficient de mari pentru a permite caracterizarea completă a acestora, precum şi pentru oferirea lor pe piaţă, în vederea utilizării.
Caracteristica procesului o constituie modul de alimentare a reactanţilor pe electrodul poros. Materiile prime şi produsele de fluorurare rămîn în celula de electroliză, în interiorul porilor anodului, şi nu se amestecă cu electrolitul.
Se precizează că acest procedeu (ECF) rezolvă problema impurificării produsului finit şi a producerii concomitente a unor subproduse, ca acid clorhidric, aşa cum rezultă în metodele obişnuite.

★

În Cehoslovacia, în cadrul Complexului de la Urx, a intrat în funcţiune instalaţia de anhidridă ftalică, prima de acest fel din ţară.
Prin aceasta se acoperă o mare parte din consumul intern, reducîndu-se mult importul din Vest. Instalaţia, care are la bază procedeul Heyden, este livrată de firma Lurgi.

★

În următorii cinci ani, Statele Unite vor cheltui 5 400 mil. dolari, în cadrul vastului program pe care îl vor întreprinde pentru reducerea poluării apelor.
Pentru tratarea chimică a acestora se vor utiliza, în marea majoritate, produse chimice care se fabrică în cantitate mare şi la preţ de cost scăzut, ca: clorură ferică, sulfat feric, sulfat de aluminiu şi potasiu, var pentru coagulare, var şi acid sulfuric pentru neutralizare, clor pentru dezinfectare.
Dintre chimicalele speciale utilizate în acelaşi scop, se menţionează: polielectroliţi sintetici, ca agenţi de floculare, carbon activ, pentru absorbţia substanţelor organice solubile etc.
Valoarea chimicalelor, în mil. dolari, prevăzute a fi folosite pentru reducerea poluării apelor în Statele Unite, este următoarea:

Produse chimice, în mil. dolari	1971	1976
Clor	40	52
Oxid şi hidroxid de calciu	33	46
Sulfat de aluminiu	18	20
Fosfaţi, polifosfaţi de sodiu	14	17
Hidroxid de sodiu	12	15
Cromat, bicromat de sodiu	11	13
Carbonat de sodiu	8	10
Clorură de sodiu	7	10
Clorură ferică	7	8
Acid sulfuric	5	7
Sulfat de cupru	4	7
Sulfit de sodiu	4	5
Altele	52	66
Total (chimicale de bază)	215	275
Polielectroliţi organici	17	31
Carbon activ	5	10
Chelaţi EDTA, NTA şi alţii	5	8
Total chimicale speciale	27	49

★

De curînd, Polonia a semnat un nou contract important de colaborare cu firma Dorr-Oliver — Anglia, privind construirea unei mari fabrici de îngrăşăminte complexe NPK în cadrul Combinatului de îngrăşăminte cu azot de la Szezecin. Nu au fost publicate date în legătură cu capacitatea şi darea în funcţiune.

★

O nouă fabrică pentru producerea a 12 000 t/an fluorură de aluminiu a intrat în funcţiune din luna iunie 1971 în Japonia, la Sakai, lîngă Osaka. Ea a fost proiectată, construită şi pusă în funcţiune de firma elveţiană Buss Ltd. Basel. Aceasta constă dintr-o instalaţie de producere a acidului fluorhidric gazos din fluorură de calciu şi acid sulfuric, după o metodă a firmei Buss, şi alta pentru fabricarea fluorurii de aluminiu în pat fluidizat, din HF şi $Al(OH)_3$, după procedeul Stauffer Chemical.
Utilizarea hidroxidului de aluminiu foarte fin, 30% sub 40 μ, nu ridică probleme. Randamentul de fabricaţie este foarte ridicat — 97% pentru HF şi 99% pentru $Al(OH)_3$.
Singurul deşeu îl constituie apele reziduale cu o aciditate de 0,1%, uşor de neutralizat pînă la un conţinut de 1 p.p.m. HF, aşa cum impun normele guvernamentale în vigoare.
O a doua instalaţie este în curs de proiectare şi realizare tot în Japonia, de către aceeaşi firmă.

★

Prin intrarea în funcţiune a noii instalaţii de 1 500 t/an de la Sodoma — Israel, producţia anuală de brom a acestei ţări a ajuns la 14 500 t.
Pînă la jumătatea anului 1973 este prevăzută, de asemenea, o creştere a capacităţii de producţie cu încă 5 500 t/an, această extindere fiind în prezent la faza de proiectare.
Ca materie primă se foloseşte soluţia finală de la obţinerea potasiului din apa Mării Moarte, cu un conţinut ridicat în brom, 10 g/l, ceea ce conferă fabricaţiei un avantaj esenţial, faţă de alţi producători.
O mare parte din produsul finit se va exporta firmei engleze Berk Ltd., care îşi dezvoltă, la Stratford, fabricaţia de compuşi organici cu brom.

★

În Spania, la San Roque, a intrat în funcţiune instalaţia de anhidridă maleică cu o capacitate anuală de 12 000 t. Aceasta a costat 200 mil. pesetas şi lucrează după procedeul VEBA-Bayer de oxidare a benzenului.
Consumul de anhidridă maleică al Spaniei a fost în 1970 de 3 700 t şi este estimat să ajungă în 1971 la 5 000 t.
Preţul de cost variază între 23 şi 24 pesetas/kg. În cadrul aceluiaşi complex

chimic urmează să se construiască şi o fabrică de metanol, cu o capacitate de 200 000 t/an.

★

În cadrul noului plan cincinal, Uniunea Sovietică dezvoltă simţitor producţia de îngrăşăminte cu fosfor, care în 1975 va ajunge la 25,1 mil. t., din care 3 mil. t fosfaţi pentru hrana animalelor, faţă de 13,4 mil.t în 1970.
În această perioadă, industria de îngrăşăminte va înregistra o creştere anuală de 11,5%, totalizînd 90 mil. t, respectiv 22,2 mil. t substanţă activă.
Structura îngrăşămintelor cu fosfor se va schimba în acest cincinal, conform datelor înscrise în tabela ce urmează:

Producţia de îngrăşăminte cu fosfor, mil. t	1970	1975
Îngrăşăminte simple:		
Superfosfat simplu	8,5	7,8
Superfosfat concentrat	2,8	5,6
Zguri bazice	0,3	0,2
Total:	11,6	13,6
Îngrăşăminte complexe:		
Amofos	0,5	4,2
Nitroamofoska	0,3	2,3
Nitrofoska	0,3	0,4
Nitrofos	0,4	1,6
Total:	1,5	8,5

Producţia de acid fosforic se va tripla în aceeaşi perioadă, ajungînd la 2 mil. t/an. Majoritatea se va fabrica pe cale umedă, însă se prevede o dezvoltare şi a acidului electrotermic, urmînd a se monta cuptoare noi, ce vor ajunge la 150 000 kWh, ca urmare a creşterii exploatării fosforitelor de Kara-Tau.

★

De curînd a fost semnat un contract privind construirea în U.R.S.S. de către Polonia, a unor fabrici de: 2-etilhexanol, polistiren şi ortoxilen, pe bază de anhidridă ftalică.
Fabrica de anhidridă ftalică cu o capacitate anuală de 24 000 t, urmează să producă în 1973, după un procedeu polonez, pus la punct de Institutul de cercetări de la Oswiecim. Ea urmează să fie amplasată în cadrul Complexului chimic de la Lida-Bielorusia, unde se obţin cantităţi mari de vopsele şi răşini. De asemenea, sînt în construcţie, tot cu asistenţa tehnică a Poloniei, alte trei fabrici de anhidridă ftalică, amplasate la Novokuznetk (12 000 t/an), Celiabinsk (9 000t/an) şi Nijni-Tagil (9 000 t/an), ce urmează a fi gata pînă la sfîrşitul acestui an.
Noua instalaţie de 2-etilhexanol, ce se construieşte la Omsk — Siberia, cu o capacitate de 45 000 t/an, urmează să intre în producţie în 1972. O fabrică de acelaşi fel se montează şi în Bulgaria, la Combinatul de la Plevna.

De asemenea, în anul 1972, trebuie să intre în funcţiune şi instalaţia de polistiren expandat, cu o capacitate anuală de 10 000 t, care se construieşte în cadrul Combinatului de la Salavat — R.S.S. Armeană, construit tot de către Polonia.

★

O nouă fabrică de produse farmaceutice este în construcţie în Ungaria, la Körmend. Investiţiile, evaluate la 125 mil. forinţi, urmează a se termina în 1976. Aici vor lucra peste 1 000 de muncitori.
Fabrica va produce: produse ce se utilizează fie ca aerosoli, fie ca tablete, supozitoare, unguente, soluţii, precum şi unii stimulatori de creştere a animalelor.

★

În India, la Sheva, în apropiere de Bombay, se construieşte una dintre cele mai mari fabrici din lume pentru producerea fosfatului diamoniacal. Investiţiile, evaluate la 23 mil. lire sterline, se vor realiza în două etape. Pentru prima etapă, ce va intra în funcţiune în 1974, se vor investi 12,4 mil. lire, urmînd a se produce anual 250 000 t fosfat diamoniacal (DAP) şi 100 000 t îngrăşăminte complexe NPK. În acest scop este necesară construirea unei fabrici de acid sulfuric de 1 000 t/zi şi a alteia de acid fosforic, cu o capacitate de 390 t P_2O_5/zi.
În a doua etapă se vor investi 10,6 mil. lire. Dublarea producţiei va avea loc la sfîrşitul anului 1976.

★

Un nou procedeu de distrugere prin ardere a substanţelor lichide poluante a fost pus la punct în Franţa, de către grupul Elf şi Heurtey. Acesta a fost studiat şi definitivat într-o instalaţie de 100 t/zi substanţe nedorite, ca: cianuri, fenoli, metanol şi derivaţi, reziduuri din industria textilă, reziduuri de explozivi, uleiuri grele şi altele de acest fel.
În cadrul rafinăriei de la Feyzin este în funcţiune o instalaţie de 50 t/zi.

★

În Iran, la Bandar Shahpur, se construieşte, cu ajutorul tehnic al Societăţii japoneze Mitsui Group, un mare complex petrochimic. Aici se vor produce anual 500 000 t olefine, 450 000 t produse aromatice şi 250 000 t sodă caustică.
Dintre produsele derivate ce se vor fabrica se menţionează: dicloretilenă, etilbenzen, polietilenă şi cumen.
Intrarea în funcţiune va avea loc în 1976.

★

Una dintre cele mai mari instalaţii pentru obţinerea stirenului monomer din Europa a intrat în funcţiune în cadrul complexului Societăţii Montedison din Mantua — Italia (cu o capacitate proiectată de 230 000 t/an). Fabrica lucrează după procedeul bazat pe alchilarea benzenului cu etilenă, urmată de dehidrogenarea etilbenzenului.

★

În Italia, la Monfalcone, Societatea Fosfitalia Sp. A, construieşte un nou combinat de îngrăşăminte complexe ce urmează să intre în funcţiune la sfîrşitul anului 1973. Aici se vor produce: acid sulfuric, acid fosforic şi diferite sorturi de îngrăşăminte complexe cu solubilitate mare în apă.
Investiţiile sînt apreciate la circa 3 000 mil. lire.
În majoritate, produsele finite sînt destinate exportului.

★

O mare parte din complexul petrochimic de la Skikda-Algeria se va realiza cu asistenţa tehnică a Societăţii japoneze — Toyo Engineering, care a semnat în acest sens un contract de 93 mil. dolari cu Sonatrach.
Complexul include o fabrică de 120 000 t/an etilenă, ce foloseşte ca materie primă etanul — obţinut într-o fabrică situată în apropiere, prin extracţie din gazele naturale lichide.
Procedeul de fabricare a etilenei aparţine Societăţii Lummus Co.
Toyo Engineering construieşte fabricile de: clorhidroxid de sodiu cu o capacitate anuală de 36 000 t, policlorură de vinil — de 35 000 t/an şi de clorură de vinil monomer de 40 000 t/an. Toate aceste instalaţii vor aplica procedeele puse la punct de firma Mitsui Toatsu.
Fabrica de polietilenă de joasă presiune, cu o capacitate de 48 000 t/an, aplică procedeul ENI şi se montează la SNAM Progetti.

★

În Italia, la Saline — Calabria, Societatea Liquichimica Biosintesi construieşte o fabrică pentru producerea proteinelor sintetice, acizilor graşi, derivatelor acidului citric şi amino-acizilor.
Investiţiile sînt evaluate la 66 900 mil. lire şi urmează să fie realizate în 1974.

◇ ◇ ◇ ◇

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Unele probleme privind teoria extracției acizilor complecși. A fost elaborată o teorie privind extracția acizilor complecși (în particular — a acizilor care conțin în structura lor ioni de halogen și de metal) pentru cazul disocierii complete a acestora în faza organică. Au fost deduse ecuațiile care descriu variația coeficientului de repartiție a metalului în funcție de creșterea concentrației metalului și, de asemenea, scăderea gradului de extracție a microelementului extras în urma extracției predominante a macroelementului. Se indică metodologia de determinare a principalilor parametri caracteristici pentru procesele de extracție.

Zalotov, I. A. și Golovanov, V. I., J. Neorg. Him., **16**, nr. 10, oct. 1971, p. 2 755—2 759.

Studiul spectroscopiei al reacției dianhidridei piromelitice cu amine aromatice. Scopul lucrării este obținerea caracteristicilor spectrale ale complecșilor dianhidridei piromelitice (DAPM) cu diamine aromatice (DAA) în soluție.

Cercetările s-au efectuat la —90°C în mediu de tetrahidrofuran prin amestecarea rapidă a componentelor și ridicarea spectrelor în domeniul 30 000—13 000 cm^{-1} pe un spectrofotometru Specord.

Se prezintă spectrele de absorbție pentru 7 sisteme DAPM — DAA imediat după amestecare, precum și spectrele de absorbție a DAPM cu *m*-fenilendiamină și 4,4'-diaminodifenileter la —90°C imediat după amestecare și la diferite intervale de timp (3—160 minute). Dubleții care se obsearvă în domeniul vizibil al spectrului sînt benzi de transfer de sarcină.

Banda caracteristică formării legăturii chimice între DAPM și DAA apare la 32 000 ^{-1}cm .

Se dau curbele cinetice extrapolate la t = 0 pentru obținerea densităților optice inițiale (Do) ale benzii 18 000 cm^{-1}. Cu ajutorul ecuației lui Beresi-Hildebrandt s-a determinat extincția benzii 18000 cm^{-1} (1400 l. mol^{-1}. cm^{-1}) și constanta de echilibru (6 $l \cdot mol^{-1}$).

Kalninș, K. K., Belenkii, V. G., Novojilova, I. V., Kudriavțev, V. V. și Koton, M. M., Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., **200**, nr. 4, p. 850—853.

Cinetica reacției în stare solidă între sulfatiazol și anhidrida succinică. S-a studiat, pe cale experimentală, reacția între aldehida succinică și sulfatiazol, care în soluție cetonică, dau succinilsulfatiazol. În stare solidă, reacția are loc de asemenea. Analiza termodiferențială arată un vîrf exotermic net la 100°C, temperaturile de topire ale reactanților fiind 119,6°C pentru anhidrida succinică și 200—200,4°C pentru sulfatiazol. Produsul dizolvat în hidroxid de sodiu și reprecipitat cu acid clorhidric dă cristalele care au același spectru în infraroșu ca și cele ale produsului din soluția cetonică.

Pentru reacția în stare solidă cei doi reactanți au fost amestecați în raport molar 1:1 și comprimați în peleuri, la o presiune de 1 000 kg/cm^2. Temperaturile de reacție au fost între 75 și 110°C, iar durata de reacție între 2 min și 24 h. Se propune un model care explică forma asimtotică a izotermelor de reacție. Viteza de reacție descrește întrucît produsul de reacție blochează suprafața în care este format. Se propune o ecuație cinetică care este comparată cu datele experimentale.

Pinero, G., Quiroz, R. W. și Ronco, J. J., Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop. **10**, nr. 4, oct. 1971, p. 478—482.

Cinetica și mecanismul reacției catalitice de epoxidare a alcoolului alilic cu hidroperoxid de etilbenzen. S-a studiat cinetica epoxidării alcoolului alilic cu hidroperoxizi organici (de izopropilbenzen, etilbenzen, *terț*-butil) în prezență de mici cantități de acetilacetonat de vanadiu. Se descrie modul de lucru, și se prezintă rezultatele studierii cineticii reacției.

S-a stabilit că această reacție se exprimă printr-o ecuație cinetică analoagă cu cea a reacției de cataliză fermentativă. S-au determinat constantele de viteză ale reacției și energiile de activare. S-a studiat inhibarea concurentă a reacției de către unul din reactanți — alcoolul alilic — și de către produsul de reacție — metilfenilcarbinol.

Pe baza datelor cinetice se propune mecanismul epoxidării prin formarea unui complex intermediar între vanadiu și hidroperoxid.

Farberov, M. I., Melnik, L. Y., Bobilev, B. N. și Podgornova, V. A., Kinetika i Kataliz, **12**, nr. 5, sept.-oct. 1971, p. 1 144—1 151.

Utilizarea unor materiale ceramice în calitate de suport pentru catalizatori în reacțiile de oxidare parțială a hidrocarburilor. Se prezintă caracteristicile unor materiale ceramice cu suprafața specifică mică, utilizate ca suport în reacțiile catalitice de oxidare parțială a hidrocarburilor. S-au cercetat: porțelanul electrotehnic, șamota roșie, șamota albă, faianța sanitară, cărămida refractară, alundul, cordieritul și electrocorindonul, care s-au folosit ca suport pentru catalizatorii de vanadiu în reacția de oxidare a benzenului pînă la anhidridă maleică. Dintre materialele arătate, cele mai bune caracteristici ca suport de catalizatori le prezintă porțelanul electrotehnic.

Oblicka, M., Celler, W. și Berak, J. M., Przem. Chem., **50**, nr. 10, oct. 1971, p. 647—649.

Rolul suprafeței interioare a catalizatorilor de fier în procesul de conversie a oxidului de carbon cu vapori de apă. S-a studiat experimental variația vitezei reacției de conversie a oxidului de carbon cu vapori de apă, în funcție de structura granulometrică a catalizatorilor utilizați în proces. Catalizatorii pe bază de oxid de crom-oxid de fier folosiți pentru cercetări au fost presați în forme cilindrice avînd diametrele între 0,8 și 8 mm. Vitezele reacției de conversie s-au determinat la temperaturi de 400, 450 și 500°C și pentru grade de conversie cuprinse între 5 și 80%. În condițiile de lucru arătate, reacția de conversie are loc în condiții de difuziune internă, granulometria catalizatorilor avînd o influență importantă asupra procesului de conversie.

Weychert, St. și Petryk, J., Przem. Chem., **50**, nr. 10, oct. 1971, p. 643—647.

Promotarea catalizatorului de argint în reacția de oxidare a propenei cu adaosuri conținînd clor. S-a studiat promotarea catalizatorului de argint folosit în procesul de oxidare a propenei cu clorură de *terț*-butil și transformările acesteia în timpul procesului de epoxidare. Experimentările s-au făcut într-o instalație continuă, la presiune atmosferică, viteză volumară de 8 000 h^{-1}, temperatură de 380°C.

Prin cromatografie de gaz și radiocromatografie s-a stabilit că la oxidarea *terț*-C_4H_9Cl-2 ^{14}C se obține doar $^{14}CO_2$ și HCl.

În condițiile studiate, cea mai mare parte din clorura de izobutil care se transformă se găsește în catalizator sub forma centrilor activi de suprafață modificați.

Kaliberdo, L. M., Dorogova, V. B. și Pașegorova, V. S. Neftehimiia, **11**, sept-oct. 1971, p. 719—722.

Utilizarea diferențială a suprafeței oxidului de aluminiu la obținerea catalizatorilor cu multe componente și micști. Catalizatorii de Al_2O_3/Al_2O_3 și dependența activității de natura suportului. Scopul lucrării este acela de a cerceta proprietățile catalizatorilor de Al_2O_3/Al_2O_3, obținuți prin adsorbția pe oxid de aluminiu a moleculelor de trietilaluminiu (TEA), la presiunea scăzută, și descompunerea în continuare a acestuia în curent slab de aer. Ca adsorbent pentru TEA s-au folosit două sorturi industriale de γ-Al_2O_3 (I și II).

Activitatea catalitică a probelor de Al_2O_3 şi a catalizatorilor obţinuţi pe bază de Al_2O_3 s-a apreciat după viteza reacţiei de deshidratare a izopropanolului în strat adsorbant. S-a comparat viteza reacţiei pe probele de Al_2O_3 — I şi Al_2O_3 — II la 120°C, şi s-a stabilit dependenţa vitezei de reacţie de concentraţie la suprafaţă a apei preadsorbite, atît pentru Al_2O_3 — I pur, cît şi în cazul adsorbţiei repetate a TEA. Se prezintă modificarea activităţii catalitice în seria Al_2O_3 — I şi Al_2O_3 — II pe măsura creşterii numărului ciclurilor de adsorbţie a TEA şi a selectivităţii catalizatorilor pe bază de oxid de zinc şi oxid de aluminiu ca urmare a adsorbţiei TEA. Se arată de asemenea dependenţa activităţii catalitice de numărul ciclurilor de adsorbţie a TEA în seria Al_2O_3 — I în cazul otrăvirii cu PbO, precum şi influenţa dizolvării parţiale a oxidului de aluminiu în acetilacetonă asupra vitezei deshidratării izopropanolului în strat adsorbant. S-a stabilit că activitatea catalitică nu este legată de proprietăţile de volum şi se menţine la distrucţia sau dizolvarea parţială a stratului superficial.

Nahşunova, I. L., Englina, F. E. şi Vasserberg, V. E., Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Him., nr. 11, noiemb. 1971, p. 2 379–2 385.

Performanţa catalizatorilor eterogeni în reacţii organice. II. Studiul experimental cu privire la influenţa structurii poroase asupra comportării catalizatorilor integri şi învechiţi de silice-alumină. În continuarea studiilor experimentale şi fundamentale cu privire la acţiunea catalizatorilor silice-alumină în ceea ce priveşte influenţa structurii porilor asupra proceselor catalitice, a fost studiată influenţa în mod special a formei porilor asupra activităţii catalitice urmărindu-se parametrii specifici fizico-chimici şi cinetici.

Ferraiolo, G. Peloso, A. şi Del Borghi, M. Ind. Chim. Ital. 7, nr. 11, noiemb. 1971, p. 151–155.

Hidrogenarea în fază lichidă a cicloolefinelor. S-a studiat hidrogenarea cicloolefinelor cu un număr de 6—12 atomi de carbon folosind catalizatori de negru de Pt, Ir, Pd şi Rh, la presiune atmosferică şi diferite temperaturi (20—75°C). S-a urmărit să se găsească dependenţa existentă între mărimea ciclului şi viteza de hidrogenare, precum şi stabilirea influenţei tensiunii existente în cicloolefină şi în cicloparafina formată prin hidrogenare asupra vitezei de reacţie.

Sînt date ecuaţiile de calcul ale constantelor de viteză atît pentru olefinele a căror hidrogenare nu este însoţită de izomerizare, cît şi pentru cele la care are loc izomerizarea *cis-trans*. Se arată dependenţa constantelor vitezei de hidrogenare a cicloolefinelor pe catalizatori de Pt şi Ir de numărul atomilor de carbon şi se dau constantele de viteză de hidrogenare la 50°C pentru catalizatorii de Pt, Ir, Pd şi Rh.

Spre deosebire de catalizatorii de Pt şi Ir, care s-au comportat practic la fel în cazul folosirii catalizatorului de Pd, s-a observat o izomerizare puternică chiar la hidrogenarea *cis-* şi *trans*-ciclododecenei, iar hidrogenarea *cis*-ciclodecenei şi *cis*-ciclododecenei este frînată de formarea produsului hidrogenat. S-a stabilit că viteza de hidrogenare scade de la ciclohexenă la *cis*-ciclodecenă şi apoi creşte din nou la *cis*-ciclododecenă, iar tensiunea din ciclu se modifică invers.

Balenkova, E. S., Alexeeva, V. I. şi Hromov, S. I. Kinetika i Kataliz, **12**, nr. 5, sept.-oct. 1971, p. 1 224–1 229.

INGINERIE CHIMICĂ

Desfăşurarea în timp a procesului de distilare discontinuă cu un debit constant de vapori. Au fost deduse relaţiile matematice fundamentale care descriu desfăşurarea în timp a proceselor de distilare discontinuă, pe baza unui regim termic, stabilit într-un astfel de mod, încît debitul vaporilor formaţi să poată fi menţinut constant în tot timpul distilării. Se dă un exemplu de calcul din care rezultă modul de aplicare a relaţiilor matematice stabilite pentru un caz concret de proiectare a instalaţiei de distilare discontinuă.

Ruzicka, J. Chem. Prum., **21 (46)**, nr. 11, noiemb. 1971, p. 530–533.

Un nou principiu de măsurare pentru determinarea echilibrelor la fierbere. La metodele uzuale pentru determinarea echilibrelor la fierbere trebuie să se determine, pe lîngă temperatura de fierbere şi compoziţia fazelor vapori/lichid care sînt în echilibru, ceea ce se face pe cale de analiză.

În lucrare se prezintă un procedeu nou pentru măsurarea echilibrelor la fierbere, care are avantajul că nu necesită analize. Sînt indicaţi: principiul procedeului, aparatura şi unele rezultate obţinute în cazul unor amestecuri binare. Se arată posibilitatea extinderii principiului cu anumite modificări de aparatură, şi la sisteme cu mai mult de două componente.

În final se descrie echilibrul la fierbere al unui sistem de *n* componente, arătîndu-se posibilitatea principală, de a determina echilibrul de fierbere la amestecuri complicate, fără necesitatea unor analize. Într-adevăr măsurătorile necesare sînt voluminoase şi prelucrarea datelor ar necesita să fie efectuată pe cale electronică.

Fleischer, I. Chem. Ing. Tech., **43**, nr. 22, noiemb. 1971, p. 1 218–1223.

Determinarea experimentală a efectelor integrale Joule-Thomson ale unor gaze pure şi amestecuri binare de gaze. Dacă pentru majoritatea gazelor pure de importanţă tehnică efectul Joule-Thomson este cunoscut direct într-un domeniul larg de temperatură şi presiune sau poate fi scos din tabele sau diagrame de entalpie, în cazul amestecurilor de gaze există numai în puţine cazuri efecte Joule-Thomson sau valori de entalpie măsurate, astfel încît în acest caz pentru determinarea efectului Joule-Thomson se recurge la metode de aproximaţie.

În lucrare au fost efectuate studii sistematice asupra efectului integral Joule-Thomson, în vederea verificării metodelor de calcule prealabile într-un domeniu larg de temperatură şi presiune. S-a lucrat pe un domeniu mare de concentraţii, începînd cu componentul pur pînă la concentraţii maximum posibile pentru amestecurile N_2/CO, CO_2/C_2H_4, CO_2/CH_4, C_2H_4/CH_4, CO_2/N_2 şi C_2H_4/N_2. S-a constatat că efectul Joule-Thomson creşte cu temperatura iniţială şi presiunea iniţială; nu s-a observat însă un maximum al izotermelor.

Zemlin, H., Chem. Ing. Chem., **43**, nr. 20, oct. 1971, p. 1 110–1 115.

Densitate critică de curent de masă la amestecuri lichid/gaz. Este dedusă o relaţie pentru densitatea critică de curent de masă, valabilă pentru întregul domeniu de curgere în două faze la sisteme monocomponente şi bicomponente. Ea rezultă din cunoaşterea vitezei critice şi a densităţii locale ale amestecului de două faze. Densitatea locală depinde de partea de volum ocupat de vapori, iar viteza critică depinde numai de compresibilitatea adiabatică a amestecului de două faze, care este o funcţie a părţii de volum ocupat de vapori.

Chawla, I. M. şi von Böckh, P., Chem. Ing. Tech., **43**, nr. 20, oct. 1971, p. 1106–1108.

CHIMIE ANORGANICĂ

Sistemul $PbO-P_2O_5-H_2O$. Studiul sistemelor în care apare ortofosfatul de plumb prezintă importanţă pentru chimie analitică, cataliză, obţinerea unor sorturi de ferite, precum şi pentru studiul proceselor de acumulare a plumbului în organismul omenesc (intoxicaţii cu plumb). S-au studiat izotermele de solubilitate ale sistemului $PbO-Pb_2O_5-H_2O$, la temperaturile de 25 şi 60°C. Ambele izoterme prezintă cîte două ramuri de cristalizare, corespunzătoare sărurilor $PbHPO_4$ şi $Pb(H_2PO_4)_2$. S-au trasat termogramele acestor compuşi.

Goloşceapov, M. V., Torgaşin, I. T. şi Martînenko, B. V., J. Neorg. Him., **16**, nr. 10, oct. 1971, p. 2 787–2 790.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Procesul de leşiere a sinterelor nefelinice. S-au stabilit relaţiile existente între: granulometria sinterelor nefelinice; porozitatea lor; condiţiile termodinamice ale procesului de leşiere şi randamentul de extracţie al Al_2O_3 în soluţiile de aluminat. Ţinînd cont de structura poroasă a sinterelor nefelinice şi de predominarea proceselor de difuziune internă în decursul leşierii, s-au stabilit metodele pentru calculul valorilor care descriu cinetica leşierii. Se fac propuneri în vederea măririi randamentelor de extracţie a Al_2O_3 în procesul de leşiere şi se compară procesul de leşiere într-o singură treaptă, pe material fin, cu procesul de leşiere în două trepte (semileşiere şi leşiere finală). Pentru sinterele nefelinice este mai indicată leşierea sub agitare într-o singură treaptă.

Abramov, V. I., Badalianţ, H. A., Finkelstein, L. I., Dementiev, G. P. şi Petuşok, V. L., Ţvet. Metalli, **44**, nr. 11, noiemb. 1971, p. 37–39.

Rolul impurităților în procesul de desiliciere a soluțiilor de aluminat. Prezența unor impurități în soluțiile industriale de aluminat din producția aluminei (în special, în cazul procesului de obținere a Al_2O_3 din nefeline), influențează în mod sensibil desfășurarea procesului de desiliciere. Un rol deosebit îl au impuritățile SO_4^{2-} și Cl^-. Lucrînd pe soluții sintetice, s-a stabilit că în soluțiile sintetice pure, în urma desilicierii se formează un hidrosilicoaluminat de sodiu cu structura de tranziție nozean-cancrinit, iar în prezența sulfaților — un hidrosilicoaluminat de tip cancrinit. Structura diferită a produselor de desiliciere formate constituie explicația gradelor de desiliciere diferite, obținute în soluțiile de aluminat care conțin diverse impurități.

Volkova, N. S., Tehovolskaia, D. I. și Eremin, N. I., Țvet. Metalli, **44**, nr. 11, noiemb. 1971, p. 31–34.

Uzina pentru electroliza zincului din Ponte Nossa. Se prezintă tehnologia de extragere a zincului aplicată în cadrul uzinei din Ponte Nossa — Italia. Uzina prelucrează cîteva sortimente de concentrate zincoase, caracterizate printr-un conținut ridicat de impurități (germaniu, fluor, clor, taliu, magneziu, silice). Se dau: analizele materiilor prime, intermediare și finite, precum și fluxurile tehnologice de ansamblu și pentru unele operații parțiale. Secția de electroliză a uzinei cuprinde 235 celule de 18 000 A și 19 celule experimentale. Uzina produce zinc catodic, sortimente de 99,5% și 99,98% Zn, aliaje de zinc și cadmiu metalic.

Krupkowa, D., Acciariella, M. și Pala, A. Rudy Metale Nieżelazne, **16**, nr. 8, 1971, p. 402–407.

Reducerea magnezotermică a clorurilor inferioare de titan în topituri. S-a cercetat procesul de reducere cu magneziu a clorurilor inferioare de titan ($TiCl_2$ și $TiCl_3$) în diferite medii topite: NaCl, KCl și $MgCl_2$. S-a stabilit că procesul de reducere magneziotermică este influențat în mare măsură de natura mediului topit utilizat. La temperatura de lucru, reducătorul — magneziul metalic — se prezintă de asemenea în stare topită. Buretele de titan, obținut din cloruri inferioare de titan prin reducere magneziotermică, în topitură, este de calitate foarte bună, prezentînd un grad de omogenitate ridicat.

Sandler, R. A., Guleakin, A. I. și Iaskeliainen, E. I., Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Metalli, nr. 6, noiemb – dec. 1971, p. 58–64.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Diagramele de echilibru în procesul de producere al sodei la temperatura de 25°C. Au fost trasate diagramele de echilibru ale sistemului $NaCl\text{-}NH_3\text{-}CO_2\text{-}H_2O$ la temperatura de 25°C, în domeniul de cristalizare a $NaHCO_3$, pentru grade de carbonatare ale soluției de 70, 80 și 100%. Din echilibrele studiate a rezultat ca variațiile randamentului procesului de carbonatare la un anumit grad de carbonatare a soluției depind de concentrația NH_3 pentru o valoare dată a concentrației NaCl, de concentrația NaCl pentru o concentrație dată de NH_3 și, de asemenea, de scăderea simultană a concentrațiilor NaCl și NH_3, datorită diluării saramurii amoniacale cu apă. Diagramele trasate pot fi utilizate în practica procesului industrial de carbonatare în vederea alegerii parametrilor optimi ai procesului.

Koneczny, H. și Bolinski, L., Przem. Chem., **50**, nr. 10, oct. 1971, p. 657–660.

Factorii care influențează viteza reacției bioxidului de carbon cu hidroxid de litiu. Hidroxidul de litiu în formă granulară este folosit drept absorbant eficace pentru bioxid de carbon în sistem închis, cum ar fi submarine, vehicule spațiale. Lucrarea reprezintă un studiu cu privire la influența factorilor fizico-chimici asupra vitezei de reacție între bioxid de carbon și hidroxid de litiu. Astfel s-a constatat că o creștere a porozității granulelor de hidroxid de litiu, mărește considerabil reactivitatea.

La presiuni ridicate, o creștere a presiunii parțiale de gaz inert, descrește viteza de reacție. Pentru menținerea eficacității de absorbție a bioxidului de carbon este necesară formarea hidroxidului de litiu monohidrat. În acest scop intervine, atît presiunea parțială a apei incluse, cît și aceea a apei rezultate prin absorbția bioxidului de carbon în hidroxid de litiu. Formarea hidroxidului de litiu monohidrat este în funcție atît de presiunea de vapori de apă din atmosferă, cît și de temperatură.

Boryta, D. A. și Maas, A. J., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **10**, nr. 4, oct. 1971, p. 489–494.

Cinetica clorurării selective a ilmenitului folosind acid clorhidric gazos în pat fluidizat. Minereurile de ilmenit și rutil sînt materii prime pentru obținerea titanului și compușilor săi. Întrucît resursele de rutil sînt foarte limitate, se fac eforturi să fie înlocuit de ilmenit.

Drept agent de clorurare a ilmenitului, în locul clorului a fost experimentat acidul clorhidric gazos. Experiențele au fost efectuate atît în reactoare statice, cît și cu pat fluidizat continuu în vederea studiului influenței parametrilor și mecanismului de reacție. Rezultatele experimentale au fost folosite la determinarea numărului optim de etape ale reacției.

Constantele de viteze determinate într-un reactor cu pat fluidizat și procesele următoare într-un asemenea reactor pot fi utile pentru proiectarea rațională a unui reactor continuu, cu mai multe etape, de mare capacitate.

Athavale, S. A. și Altekar, A. V., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **10**, nr. 4, oct. 1971, p. 523–530.

ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE

Stabilizarea componentei fosforoase din îngrășămintele complexe NPK cu ajutorul magneziului. Unii autori explică procesul de degradare al îngrășămintelor fosforoase complexe de tip NPK prin prezența sărurilor de magneziu și formarea fosfatului dublu de calciu și magneziu (whitlockit), cu formula $\beta\text{-}(Ca, Mg)_3(PO_4)_2$. A fost efectuat un studiu chimic, roentgenografic și termogravimetric al sistemelor $CaO—MgO—P_2O_5—H_2O$ și $CaO—MgO—P_2O_5—HF—H_2O$ și s-au stabilit structurile compușilor magnezieni care iau naștere în aceste sisteme și rolul posibil al acestora asupra degradării în soluri a îngrășămintelor complexe. Nu a putut fi dovedită prezența whitlockitului în sistemele în care era prezent și fluorul. În absența fluorului, are loc formarea sării respective. Este explicat rolul magneziului în îngrășămintele NPK în funcție de procesul de formare al perechilor de ioni $MeH_2PO_4^+$ și $MeHPO_4^0$.

Scholle, S. și Janachowa-Machanova, B., Chem. Prům., **21 (46)**, nr. 11, noiemb. 1971, p. 533–541.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTOARE

Obținerea germaniului prin reacția dintre tetraclorură de germaniu și diizobutilhidrura de aluminiu. Procesul de obținere a germaniului metalic prin reducerea tetraclorurii de germaniu cu diizobutilhidrură de aluminiu prezintă particularitatea că reducătorul fiind lichid, dispare necesitatea utilizării unui solvent pentru reducător și, prin aceasta, se elimină posibilitatea impurificării metalului datorită solventului. Reacția s-a cercetat într-o aparatură specială de laborator. La temperaturi cuprinse între 3 și 70°C și la raporturi molare între tetraclorura de germaniu și reducător egale sau mai mari de 6, se obțin randamente de reducere maxime, în jur de 60%. Germaniul obținut prin procedeul arătat conține o serie de impurități provenite din reducător, printre care cele mai importante sînt metanul și izobutanul.

Deviatih, G. G., Zorin, A. D., Frolov, I. A. și Rostunova, R. P., J. neorg. Him., **16**, nr. 10, oct. 1971, p. 2617–2620.

Stabilirea prin calcul a regimului optim de topire zonară pentru bismut, cadmiu și zinc. Au fost calculate vitezele optime de cristalizare necesare pentru realizarea unei purificări zonare avansate a bismutului și cadmiului de impuritățile de cupru și a zincului de cadmiu, pornind de la metale inițiale cu diferite grade de impurificare. S-a stabilit că creșterea purității inițiale a metalului supus la recristalizare atrage după sine o creștere a valorii vitezei optime de cristalizare. Valorile calculate ale vitezelor optime de cristalizare sînt într-o bună concordanță cu vitezele optime de cristalizare zonară, stabilite empiric.

Vigdorovici, V. N. și Selin, A. A. Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Metalli, nr. 5, sept.-oct. 1971, p. 106–108.

CHIMIE ORGANICĂ

Formarea de complecși ai alchillitiului cu eterul dietilic. În scopul studierii formării de complecși în sistemele alchil-litiu ($n\text{-}C_4H_9Li$ și $n\text{-}C_{12}H_{25}Li$)-eter etilic s-a folosit metoda cromatografiei de gaz-lichid.

Pentru cercetarea complecşilor alchil-Li cu eter etilic s-a stabilit dependenţa coeficienţilor de repartiţie (H) a eterului etilic în comparaţie cu a izopentanului de concentraţie, alchil-Li folosind ca dizolvant *n*-dodecanul. Se prezintă tipurile de echilibre care au loc în sistemele studiate, dependenţa abaterii medii patratice (ε) a valorilor experimentale ale lui H de raportul între concentraţia dimerului format şi a polimerului format (*n*- 4 sau 6), dependenţa de temperatură a constantelor de echilibru a complecşilor (*n*- $C_4H_9Li)_6$ $(C_2H_5)_2O$. Din această dependenţă de temperatură sînt calculate valorile modificării standard a entalpiei (ΔH°) şi entropiei (ΔS_{298}°) procesului. Folosind metoda cromatografiei de gaz-lichid s-a putut pentru prima dată stabili prezenţa unor forme asociate de alchil-Li în mediu de hidrocarbură şi să se aprecieze cantitativ stabilitatea complecşilor eterului etilic cu moleculele di- şi hexamere a *n*-C_4H_9Li şi moleculele tetramere ale *n*-$C_{12}H_{25}Li$.

Genkin, A. N. şi Boguslavskaia, B. I., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Him., **200**, nr. 4, 1971 p. 874—877.

Peroxizi organometalici ai aluminiului şi titanului; studiul descompunerii lor termice. Folosirea peroxizilor organometalici ca iniţiatori în reacţia de polimerizare a monomerilor vinilici prezintă un interes crescînd. În lucrare se descrie obţinerea peroxizilor organometalici ai Al şi Ti pe baza etoxiderivaţilor respectivi, întrucît derivaţii alchilaţi sînt instabili. Se studiază caracteristicele spectrale şi cinetica descompunerii termice a peroxizilor. Se dau spectrele IR pentru dietoxialuminiu, peroxid de *terţ*-butil şi trietoxititanperoxid de *terţ*-butil în CCl_4 şi caracteristicile spectrale respective, cum şi parametrii cinetici ai reacţiei de descompunere termică.

Studierea cineticii descompunerii termice într-o serie de dizolvanţi (CCl_4, etilenbenzen şi stiren) a arătat o viteză mare de descompunere în intervalul de temperatură 40—80°C. Se propune schema reacţiilor homolitice de descompunere termică a peroxizilor.

Anisimov, I. N. şi Ivancev, S. S., J. Obş. Him., **41**, nr. 10, oct. 1971, p. 2 248—2 252.

Complecşii cuprului cu *o*-fenantrolină — catalizatori de oxidare a etilbenzenului. S-a studiat acţiunea catalitică a amestecului stearat de cupru-*o*-fenantrolină în reacţia de oxidare a etilbenzenului. Reacţia s-a efectuat la temperaturi între 50 şi 80°C şi chiar la temperatură mai ridicată (120°C). Se prezintă cinetica consumului, etilbenzenului pur cît şi a celui cu stearat de cupru (St_2Cu), *o*-fenantrolină (*o*-F) şi amestecul acestora. Se arată dependenţa vitezei de oxidare a etilbenzenului de concentraţie *o*-fenantrolinei şi stearatului de cupru la 60 şi 120°C (concentraţia totală a acestora fiind de $3 \cdot 10^{-3}$ M/l). Se dă compoziţia produselor principale de oxidare ale etilbenzenului la un raport (*o*-F)/(St_2Cu) corespunzător vitezelor maxime şi minime de oxidare a etilbenzenului după şase ore.

În prezenţa compuşilor fenantrolinei cu cuprul, etilbenzenul se oxidează de preferinţă la acetofenonă. La raportul stearat de cupru — *o*-fenantrolină care duce la viteza maximă a procesului, are loc o nouă orientare a reacţiei, în care se consumă ~ 50% din etilbenzenul iniţial.

Emanuel, O. N., Skibida, I. P. şi Maizus, E. K., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., nr. 11, noiemb. 1971, p. 2 412—2 416.

Descompunerea bromurii de etil în fază gazoasă. Descompunerea, în fază gazoasă, a bromurii de etil în etilenă şi acid bromhidric, deşi stoichiometric simplă nu decurge după un mecanism simplu.

În lucrare a fost studiată această reacţie la 423°C, în prezenţă de etilenă şi acid bromhidric. S-a constatat că fiecare din aceste produse influenţează puternic viteza reacţiei, dar în sens invers. Constanta de viteză totală observată poate fi exprimată satisfăcător prin relaţia:

$$k_1\,(min^{-1}) = 15 \cdot 2 \times 10^{-3} + 19 \cdot 5 \times 10^{-3} (P_{EtBr} P_{HBr}/P_{Eta})^{1/2}$$

unde presiunile, P, sînt măsurate în centimetri.

Se consideră că reacţia este o descompunere echimoleculară, concomitent cu o reacţie înlănţuită indusă de un atom de brom rezultat din reacţia:

$$C_2H_5Br + HBr \rightarrow C_2H_6 + 2\,Br.$$

Sînt discutate şi alte posibilităţi de iniţiere şi propagare a reacţiei şi se fac unele remarci cu privire la rolul inhibitorilor olefinici în reacţia de formare a bromurii de etil.

Kairaitis, D. A. şi Stimson, V. R., Aust. J. Chem., **24**, nr. 10, oct. 1971, p. 2 031—2 045.

Deshidratarea alcoolilor în prezenţa acidului boric. S-a studiat deshidratarea alcoolilor în prezenţa acidului boric cu formare intermediară de eteri ai acidului metaboric. Se prezintă rezultatele obţinute la piroliza şi deshidratarea metaboraţilor: ciclohexilmetilcarbinolului şi a derivaţilor săi 1-, 2- şi 4-metilici pe Al_2O_3, la temperaturi între 250 şi 400°C. În produsul de piroliză apar α- şi β-olefine, identificate prin cromatografie de gaz.

Pe exemplul ciclohexilmetilcarbinolului şi derivaţilor săi metilici, se stabileşte că piroliza metaboraţilor alcoolilor are loc prin formare de ioni intermediari şi nu prin formare de complex ciclic intermediar urmată de *cis*-eliminare.

Markevici, V. S., Gamaga, L. I. şi Cicikanov, I. S., J. Org. Him., 7, nr. 10, oct. 1971, p. 2 078—2 081.

Transfer radicalic în compuşii organometalici. Cercetarea transferului radicalilor fenilici între fenil-litiu şi brombenzeni substituiţi în dietileter. Utilizînd izotopul ^{14}C s-a cercetat cinetica transferului radicalic între fenil-litiu şi brombenzeni substituiţi.

Substituentul reduce viteza transferului în cazul unor substituenţi donari de electroni şi o accelerează în cazul substituenţilor acceptori de electroni din nucleul benzenic.

Cinetica transferului între fenil-litiu şi brombenzeni substituiţi (X = *p*- şi *m*-CH_3, *p*- şi *m*-Cl) este studiată la temperaturi cuprinse între —21,2 şi 30°C. Se dau parametrii de activare a reacţiei şi se calculează corelaţia constantei de echilibru a transferului între fenil-litiu şi brombenzenul substituit cu constanta $\overline{\sigma}^\circ$ a lui Taft în dietileter, la 20°C. Constanta de echilibru se supune ecuaţiei lui Hammett cu $\rho = 3{,}66$.

Se propune un mecanism de reacţie cu formare intermediară a unui compus polar avînd patru centri activi.

Batalov, A. P. şi Rostokin, G. A., J. Org. Him., 7, nr. 10, oct. 1971, p. 2 019—2 022.

Stabilitatea cianamidei. Atît în soluţii cît şi sub formă cristalină, cianamida este instabilă chiar şi în condiţii obişnuite trecînd în dicianamidă şi uree. În lucrare sînt date rezultatele cercetării stabilităţii cianamidei şi asupra stabilizării sale prin adăugare de substanţe slab acide şi amestecării cu unii dizolvaţi organici.

Stabilitatea s-a urmărit prin determinarea pierderii de cianamidă în timp (2—12 luni), la temperaturi de 20—40°C, cu adaos de 0,5—1% acizi organici (picric, benzoic, adipic, ftalic, salicilic etc.) şi 1—50% compuşi anorganici ($NH_4H_2PO_4$ $CaCO_3$, NH_4Cl, NH_4NO_3, NH_2NO_3) şi 50% uree în amestec cu 0,5% acid benzoic.

Un efect de stabilizare însemnat se realizează în cazul folosirii combinate a unui acid şi unui dizolvant organic neutru. Un efect slab de stabilizare prezintă sărurile acide (NH_4NO_3, NH_4Cl), iar sărurile neutre ($CaCl_2$) şi uree grăbesc descompunerea cianamidei.

Golov, V. G. şi Kuznețov, L. V., J. Prikl. Him., **44**, nr. 10, oct. 1971, p. 2 267—2 271.

Influenţa trietanolaminei asupra oxidării furfurolului. Se cercetează chimismul proceselor care au loc la inhibarea autooxidării furfurolului folosind ca inhibitor trietanolamina (TEA), precum şi posibilitatea folosirii acestui antioxidant la temperaturi ridicate. Este arătată influenţa TEA, în concentraţii de 0,01—0,5%, la 70 şi 90°C, asupra formării H_2O_2, peracizilor şi acizilor, la oxidarea furfurolului. TEA este un inhibitor efectiv al autooxidării furfurolului chiar şi la temperaturi ridicate şi în atmosferă de oxigen.

Eficacitatea sa deosebită se datoreşte reacţiei cu radicalii peroxidici, încetinind autooxidarea furfurolului pe seama reacţiilor în lanţ, precum şi cu H_2O_2, peracizii şi acizii, împiedicînd desfăşurarea procesului şi pe cale moleculară (ionică).

Lataşko, V. M. şi Kulnevici, V. G., J. Prikl. Him., **44**, nr. 10, oct. 1971, p. 2 283—2 289.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Regenerarea cobaltului din produsul de blaz conţinînd cobalt rezultat de la hidroformilarea olefinelor. La hidroformilarea olefinelor după schemele

tehnologice, în care se prevede decobaltizarea, în sistem se circulă produs de blaz de la evaporarea produselor conținînd oxigen în care se găsesc săruri de cobalt. Se dă modul de calculare a cantității de produs de blaz care urmează a se scoate din proces. Se descriu metodele posibile de regenerare a cobaltului. S-a cercetat influența diferiților factori (temperatură, durata procesului, adaos de acid butiric și acid sulfuric) asupra gradului de îndepărtare a sărurilor de cobalt din produsele de blaz. Calculele tehnico-economice au indicat ca cea mai rațională variantă pe a ceea a extracției sărurilor de cobalt cu apă în două trepte, cu adaos de H_2SO_4 în cea de a doua treaptă. Astfel, la separarea din procesul de hidroformilare a olefinelor de produs de blaz (maximum 10%) prin folosirea extracției cu apă în două trepte se poate recupera pînă la 70% din cobaltul existent în reziduu. Prin adăugare de acid la apă sulfuric sau acid butiric la apă gradul de extracție a cobaltului crește la 90—100%.

Alexeeva, K. A., Gankin, V. I., Delnik, V. B., Trifel, A. O. și Rudkovskii, D. M., Him. Prom., nr. 11, noiemb. 1971, p. 816—819.

Procedeul Montecatini — Edison pentru fabricarea de mare tonaj a ureei. După o scurtă analiză a situației producției de uree în jurul anului 1960, sînt examinate cauzele care au condus la procedeele actuale, cu obținere de randamente ridicate și consumuri reduse de abur. În continuare este descris în detaliu un procedeu experimentat de Montecatini — Edison, realizat pentru prima dată pe scară industrială într-o uzină din Olanda, în 1968, într-o unitate de 700 t/zi, cum și în altă unitate de 1000 t/zi. În prezent sînt în construcție unități similare, de mare capacitate, totalizînd 5 200 t/zi.

Procedeul se caracterizează prin: sinteza la 200 atm și 195°C; distilarea și condensarea carbamatului în prima etapă la 80 atm astfel încît aburul poate fi recuperat; introducerea a 1/3 părți din CO_2 în condensator la 80 atm.

În raport cu alte scheme aplicate pe scară industrială care sînt bazate pe procedeul de „stripping" la presiune înaltă pentru a permite disocierea completă a carbamatului cu ajutorul unuia din reactanții (NH_3 sau CO_2), în exces, procedeul Montecatini — Edison prezintă ca avantajii: o conversie mai ridicată în reactor, deci dimensiuni mai mici și un cost mai redus la aparatura de reciclare, aparatura de recuperare termică funcționînd în condiții mai puțin stricte, consumul de abur egal sau chiar mai redus decît la alte procedee de „stripping".

Borelli, T. și Nardin, G., Chim. Ind. — Genie Chimique, 104, nr. 16, oct. 1971, p. 2017—2022.

Optimizarea producției de acetanilidă. S-a studiat experimental cinetica reacției dintre anilină și acidul acetic și s-a elaborat un model matematic al procesului tehnologic de obținere a acetanilidei. Modelul elaborat permite stabilirea parametrilor optimi de lucru pentru efectuarea procesului de acetilare, care are loc conform unei reacții de ordinul cinetic doi. Rezultatele obținute cu ajutorul modelului matematic au fost transpuse într-o instalație-pilot. Se prezintă schema modelului folosit și datele experimentale obținute.

Kondelix, P., Pasek, J., Pexidr, V. și Richter, P., Chem. Prům. **21 (46)**, nr. 11, noiembr. 1971, p. 551—554.

Esteri ai acidului fosforic drept componente de lubrifianți. Dintre esterii acidului fosforic, cei primari și secundari sînt mai puțin utilizați, dar sub formă de acizi liberi, săruri sau amide folosesc drept inhibitori de rugină, stabilizatori și antioxidanți. Esterii terțiari folosesc drept plastifianți, inhibitori de spumă, uleiuri hidraulice rezistente la foc etc. Fosfații organici terțiari se clasifică în: triaril-trialchil- și alchil-aril-fosfați.

După descrierea posibilităților de obținere a acestor trei categorii de fosfați terțiari, se arată proprietățile lor fizice toxicitatea, rezistența la foc și la apă, stabilitatea termică și la oxidare, rezistența la coroziune etc., după care se insistă asupra proprietăților lor lubrifiante și posibilităților de aplicare. În final sînt indicate cîteva produse comerciale mai cunoscute.

Röglsperger, L., Seifen,-Öle-Fette-Wachse, 97, nr. 23,noiemb. 1971, p. 881—886.

PETROCHIMIE

Compararea proceselor de separare și purificare a 1,3-butadienei. După prezentarea metodelor de separare și purificare utilizate pe plan mondial, se face prezentarea studiilor efectuate de autori în laborator în vederea separării și purificării butadienei prin rectificare extractivă cu acetonitril, dimetilacetamidă, dimetilformamidă, N-metilpirolidonă, furfurol, β-metoxipropionitril, precum și prin chimeosorbție. Sînt date proprietățile fizice ale dizolvanților, coeficienții volatilității relative a celor mai importante hidrocarburi ai fracției C_4 în diferiți dizolvanți puri și apoși. Se prezintă efectul pozitiv al adaosului de apă în dizolvanți (5—10%), scăderea temperaturii de fierbere a agenților și a amestecurilor acelora cu hidrocarburile care se separă, fapt ce are ca urmare scăderea capacității de polimerizare termică a monomerilor. Se descrie schema tehnologică de principiu a rectificării extractive în două trepte, atît cu utilizare de dizolvanți grei, cît și cu folosire de acetonitril. Prezentarea valorii utilităților și a consumului de utilități arată că la procesele de separare și purificare a butadienei prin extracție în două trepte cu acetonitril, dimetilformamidă, N-metilpirolidonă și dimetilacetamidă, consumurile la exploatare sînt apropiate și de două ori mai economice ca în cazul procesului prin chimeosorbție.

Goroșkov, V. A., Pavolov, S. I., Kirnos, A. B., Bușin, A. N. și Petrova, T. E., Him. Prom., nr. 11, noiemb. 1971, p. 807—812.

Dehidrogenarea oxidativă a etilbenzenului. Se studiază dehidrogenarea oxidativă a etilbenzenului la stiren, folosind catalizatori pe bază de molibden (Bi-Mo, Co-Mo, Fe-Mo) depuși pe oxizi de aluminiu, magneziu etc. Rezultatele obținute în cazul utilizării ca suport a oxidului de aluminiu nefiind satisfăcătoare, ulterior s-a folosit ca suport oxidul de magneziu cu adaos de gel de silice.
S-a urmărit influența temperaturii (420—460°C), vitezei de adăugare (470—800 h^{-1}), gradului de diluare cu oxigen (1:0,5 — 2,0 mol/mol) în scopul stabilirii condițiilor optime de conducere a procesului. În intervalul de temperatură 413—430°C, cu diluarea oxigenului cu aer 1:1, viteză de adăugare de 0,5 h^{-1}, s-a obținut randamentul cel mai bun în stiren (45—49,6% raportat la etilbenzenul introdus și 92—87% la cel transformat).
Adăugarea de activator (0,3—0,5% din catalizator permite scăderea temperaturii la 390—410°C, cu creșterea selectivității la 94—95%. În comparație cu metoda catalitică de dehidrogenare cu diluare cu vapori, metoda oxidativă prezintă o serie de avantaje: temperatură mai scăzută, selectivitate ridicată, absența benzenului și toluenului (ceea ce permite separarea mai ușoară a stirenului din catalizat).

Belomestnih, I. P., Bogdanova, O. K. Kuznețova, M. S. și Torsunova, N. I., Neftehimiia, **11**, nr. 5, sept.-oct. 1971, p. 627—629.

ANTIDĂUNĂTORI

Activitatea pesticidă a unor α, α-bis-(alchiltio)oxicarbamați. Au fost sintetizați o serie de α, α-bis -(alchiltio)-oxicarbamați, a căror activitate insecticidă, nematicidă și anticolinesterozică a fost studiată, căutîndu-se a se trage concluzii între structura și activitatea lor, ceea ce însă nu a fost posibilă.
Deși mai toți compușii manifestă o bună activitate biologică, se remarcă în mod deosebit. 2-metil-1,3-ditiolan-2-carboxaldehid-0 (metilcarbamil)oxima.

Friedman, A. R. și Gemlich, E. G., J. Agr. Food Chem., **19**, nr. 5, sept.-oct., 1971, p. 865—868.

MEDICAMENTE

Sinteza și unele activități farmacologice ale unor derivați ai 4-alchilamino-2,3-dimetil-1-fenil-3-pirazolin-3-onei. Au fost sintetizați o serie de derivați ai 4-alchilamino-2,3-dimetil-1-fenil-pirazolin-3-onei care au fost apoi testați cu privire la activitatea lor antihistaminică și antiinflamatorie, cum și cu privire la influența lor asupra duratei somnului produs de hexobarbital. S-a constatat că N-nicotin-amidometil-derivații au o activitate antiinflamatorie mărită, fără ca alte activități să fie modificate, pe cînd

nicotinil-derivații cauzează o slăbire a somnului produs de hexobarbital, fără să afecteze sensibil ceilalți parametri. La derivații alchilaminici, lungimea catenei substituente influențează activitatea antihistaminică și antiinflamatorie.

Banci, F., Bulgini, M. J. și Tubaro, E., Arzneim: Forsch (Drug Res.) **21**, nr. 11, noiembr. 1971, p. 1 665–1 667.

LACURI ȘI VOPSELE

Dependența proprietăților coloristice și reologice ale unor vopsele pe bază de ulei de in pigmentate de mărimea particulelor și repartiția pigmenților. II. Rezultate ale măsurătorilor și teorie. Au fost frecați în ulei de in fiert o varietate de pigmenți (β-ftalocianină de cupru, ftalocianină de cupru policlorurată, γ-chinocridonă) de diferite mărimi de particule, pentru care s-au efectuat apoi teste, ca: limita de curgere, viscozitate, intensitatea culorii, nuanța etc. S-a constatat o dependență teoretică între proprietățile reologice de mărimea particulelor și de concentrația, în volum, a pigmentului.

Hauser, P., Herrmann, M. și Honigmann, B., Farbe Lack, **77**, nr. 11, noiemb. 1971, p. 1 097–1 106.

CHIMIE ANALITICĂ

Analiza amestecurilor cu mai multe componente prin metoda cromatografiei de gaz-lichid. În lucrare se expune o metodă de identificare a vîrfurilor în scopul obținerii unor informații cantitative mai exacte în cazul analizei cromatografice de gaz a amestecurilor cu mai multe componente. Metoda propusă poate fi larg folosită în lucrările legate de identificarea și determinarea cantitativă a amestecurilor conținînd alcani, cicloalcani, hidrocarburi aromatice și heterociclice.

Se dau: diagrama pentru identificarea vîrfurilor în cazul unui amestec cu mai multe componente, coeficienții de corecție pentru calcularea conținutului de *n*-pentan, benzen, toluen și tiofen în amestec, eroarea relativă și absolută în cazul analizei amestecului cu mai multe componente și timpii de retenție ai hidrocarburilor studiate.

Rudenko, B. A. și Riașențeva, M. A., Neftehimiia, **11**, nr. 5, sept.-oct. 1971, p. 792–798.

DIVERSE

Un model pentru regenerarea termică a rășinilor schimbătoare de ioni. A fost elaborat un model teoretic care să redea regenerarea pe cale termică, a unor rășini schimbătoare de ioni utilizate pentru desalinarea apei (după procesul Sirotherom). El se bazează pe premiza că regenerarea este în primul rînd datorită creșterii ionizării apei cînd temperatura este ridicată. Ionii $H^{\oplus}$ și $OH^{\ominus}$ completează din ce în ce mai mult cu ionii $Na^{\oplus}$ și $Cl^{\ominus}$, la schimb, dacă temperatura crește, astfel încît însăși apa poate avea rol de acid regenerat și bază regenerată.

Sînt discutate: comportarea la echilibru a sistemului (influența temperaturii și a presiunii), comportarea coloanei, comportarea la titrare etc. Există o bună concordanță între datele calculate și observațiile făcute.

Hamann, S. D., Aust. J. Chem., **24**, nr. **10**, oct. 1971, p. 1 979–1 992.

Metoda potențiometrică pentru determinarea capacității de schimb a cationiților puternic acizi. A fost pusă la punct o nouă metodă potențiometrică care permite determinarea, cu un înalt grad de precizie, a capacității de schimb total a schimbătorilor de ioni cationici puternic acizi.

Determinările se efectuează cu ajutorul unui *p*H—metru, pe probe mici (de ordinul a 2 g) de cationit. Capacitatea totală de schimb se determină cu ajutorul curbelor potențiometrice obținute, pe baza unei formule de calcul. Metoda propusă a fost controlată pe o serie de cationiți (Amberlite IR — 120, Amberlite IRC — 50, Amberlyst 15, MK — 2), în paralel cu metodele cunoscute ale lui Fischer și Kunin. Noua metodă s-a dovedit a fi cea mai precisă, prezentînd și avantajul rapidității în execuție.

Bogdaniak – Sulinska, W., Przem., Chem., **50**, nr. 10, oct. 1971, p. 663–665.

Contribuții la cunoașterea proceselor termice în timpul presării tabletelor. Proprietățile fizice ale unei tablete, ca densitatea, tăria, porozitatea, structura suprafeței etc., influențează mult descompunerea ei și deci eliberarea substanței active, adică comportarea farmacodinamică.

În lucrare se prezintă o metodă care permite determinarea directă a temperaturii la suprafața tabletelor, în timpul tabletării. Ridicările de temperatură sînt vizualizate oscilografic. S-a constatat că creșterea temperaturii este, în limite largi, proporțională cu presiunea aplicată. Imediat după încetarea presiunii, temperatura scade la cea inițială (cu excepția unor amestecuri de pulberi eutectice).

Este discutată influența generării de căldură în timpul comprimării asupra formării tabletelor.

Bogs, U. și Lenhardt, E., Pharm. Ind. **33**, nr. 11, noiemb. 1971, p. 850–854.

Influența acizilor organici și bazelor asupra caracteristicilor polarografice ale antrachinonei în dizolvanți neapoși. S-a urmărit influența unor baze organice, (trietilamină, hexilamină, *p*-fenilendiamină, β-naftilamină), asupra caracteristicilor polarografice a antrachinonei. Se compară aceste influențe cu acțiunea unor acizi de aceeași tărie (acid cloracetic, acid formic, acid benzoic, acid acetic), și se urmărește dependența influenței acidului și bazei de caracteristicele acido-bazice ale dizolvantului (amfiprotic; metanol; protofil: dimetilformamidă; protogen: acid acetic). Din valorile lui pK_T folosite în scopul determinării calitative se poate aprecia influența acidului și bazei asupra caracteristicilor polarografice a substanțelor reductibile și, invers, cunoscînd modificările care au loc sub influența unei anumite baze sau acid se poate aproxima valoarea lui p_T^K, deci și mărimile pK_a ale acidului sau bazei în dizolvantul corespunzător.

Heifeț, L. I. și Dmitrievskaia, L. I., J. Obș. Him. **41**, nr. 10, oct. 1971, p. 2 271–2 275.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — București din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: București, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16 cont 640—301—14, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar pe anul 1972 conform aprobării D.P.D.P. nr. 10/9416/1971

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Intex 4 3404

PREZENTAREA MANUSCRISELOR

Materialele se pot prezenta redacției spre publicare fie sub formă de articole, fie sub formă de scurte comunicări. Acestea din urmă se publică cu prioritate, pe răspunderea autorilor, fără o prealabilă revizie tehnică. Nu se primesc spre publicare memorii tehnice sau rapoarte tehnice adresate forurilor superioare.

De asemenea, în Revista de Chimie nu se pot publica lucrări apărute în alte reviste similare din țară sau străinătate. Prin apariția unei lucrări în Revista de Chimie, dreptul de autor trece asupra revistei. Ca atare, această lucrare nu mai poate fi trimisă spre publicare, integral sau parțial, unei alte reviste de specialitate, decît cu autorizația Comitetului de redacție al Revistei de Chimie.

Fiecare manuscris trimis spre publicare Revistei de Chimie trebuie să fie însoțit de aprobarea în scris, pentru publicare din partea institutului sau întreprinderii în cadrul căreia s-a efectuat lucrarea.

Manuscrisele se vor înainta redacției în două exemplare bătute la mașină la două rînduri (31 rînduri × 65 bătăi = 2 000 semne pe pagină), pe o singură față a hîrtiei, cu paginile numerotate în continuare. Se vor evita, pe cît posibil, corecturi de mînă. Volumul textului de articol să nu depășească 13 pagini bătute la mașină (fără figuri). Materialele pentru rubrica „Scurte comunicări" să nu depășească trei pagini scrise la mașină. Manuscrisele vor cuprinde:

1. *Titlul lucrării*, cît mai precis, din care să reiasă exact, concret și complet, conținutul lucrării.
2. *Prenumele și numele complet* al autorilor.
3. *Denumirea laboratorului sau a secției* din institutul sau întreprinderea în care s-a efectuat lucrarea.
4. *Textul lucrării.*

4.1. Redactarea lucrării să fie simplă, concisă și limpede; se vor evita repetări și lungiri inutile cu material care nu este legat direct de subiect.

4.2. Structura articolului să fie astfel încît partea introductivă, de documentare, să fie distinctă de partea de contribuție originală. Unde este cazul, această din urmă parte să fie subdivizată în: partea experimentală, interpretarea rezultatelor și partea de discuție.

4.2.1. Partea introductivă va cuprinde, în mod clar și concis, expunerea generală a problemei atacate; se vor evita considerațiile prea generale sau repetarea unor fapte cunoscute. Ca dimensiune, partea introductivă să reprezinte cel mult a patra parte din volumul total al lucrării.

4.2.2. Partea experimentală va cuprinde expunerea lucrărilor efectuate, în modul cel mai clar, simplu și concis posibil în vederea posibilității reproducerii după datele prezentate. Se recomandă ca rezultatele experimentărilor să fie date sub formă fie de tabele, fie de diagrame, dar nu sub ambele forme.

4.2.3. Interpretarea sau discuția rezultatelor lucrării se va face printr-o expunere purtată la un înalt nivel științific, ținîndu-se seamă de lucrările de specialitate mondiale din acest domeniu.

4.2.4. Se recomandă ca la sfîrșitul articolului să se introducă dacă este posibil concluzii rezumative asupra lucrării prezentate.

4.3. Nomenclatura trebuie să fie corespunzătoare, clară și univocă și să se conformeze cît mai exact cu putință regulilor pentru nomenclatura chimiei. În text este preferabil să se folosească numele substanțelor în loc de formule chimice de exemplu, peroxid de benzoil în loc de $(C_5H_6COO)_2$; totuși formulele tuturor substanțelor mai puțin bine cunoscute trebuie prezentate cel puțin o dată în articol. Să se evite utilizarea de denumiri codificate sau prin litere ale compușilor.

4.4. Diagramele ,figurile și fotografiile vor fi desemnate „figuri". Ele vor fi numerotate în continuare. cu cifre arabe, indicîndu-se la marginea manuscrisului, pentru fiecare figură, locul aproximativ unde trebuie să apară în tex. Legendele figurilor se vor scrie pe o foaie separată. Referirile de figuri se vor face prin numere, nu cu cuvintele „mai sus" sau „mai os". Se recomandă ca numărul figurilor să fie cît mai redus posibil.

Figurile se vor desena pe foi separate cît mai clar și explicit, în mărime dublă decît urmează să apară tipărite. Fotografiile se vor preda sub formă de copii pozitive, și nu clișee. Pe verso se vor indica pe fiecare figură titlul articolului și numele autorului.

4.5. Tabelele vor fi numerotate în continuare cu cifre arabe. Fiecare tabelă va avea un titlu explicativ. Dimensiunile tabelelor trebuie să corespundă formatului revistei. Unitățile folosite trebuie specificate explicit. Referirile la tabele se vor face după numere (ca la figuri).

4.6. Formulele care pot fi culese la tipărire vor fi bătute la mașină în text; cele care nu se pot culege tipografic și, deci, necesită clișee trebuie desenate pe foi separate, cît mai clar posibil, indicîndu-se în manuscris locul unde trebuie introdus clișeul respectiv. Referirile din text la formule se pot face prin numere romane scrise între paranteze rotunde.

4.7. Prescurtările și unitățile de măsură se vor nota conform STAS-urilor în vigoare și indicațiilor date în anexă.

5. *Indicațiile bibliografice* vor fi numerotate în continuare în ordinea citării și notate în text prin cifre corespunzătoare, în paranteze pătrate.

5.1. Citarea articolelor de revistă trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu inițiala prenumelui (înaintea ultimului autor se va scrie: și), titlul periodicului prescurtat (după ultima ediție de la List of Periodicals Abstracted by Chemical Abstracts), numărul volumului (tomului), în cifre arabe, subliniat, numărul de ordine al numărului periodicului, anul apariției și pagina la care începe, precedată de prescurtarea p.

În cazul cînd referința nu a fost citită în original, se va indica după ea și revista de referate care a fost consultată.

5.2. Citarea textelor din cărți sau tratate trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu inițiala prenumelui, titlul cărții, numărul ediției în cifre arabe, editura, numărul volumului (tomului) subliniat, localitatea unde a fost editată cartea, anul apariției, pagina (sau pagiiile) la care se face referirea, precedată de prescurtarea p.

5.3. Citarea patentelor trebuie să cuprindă: autorul sau firma, țara și numărul patentului, data și revista de referate.

6. *Un rezumat*, de 10—15 rînduri dactilografiate, al conținutului, care va reflecta cît mai fidel, într-o formă concisă și clară, scopul și conținutul lucrării, va fi predat pe o foaie separată (numai pentru articole).

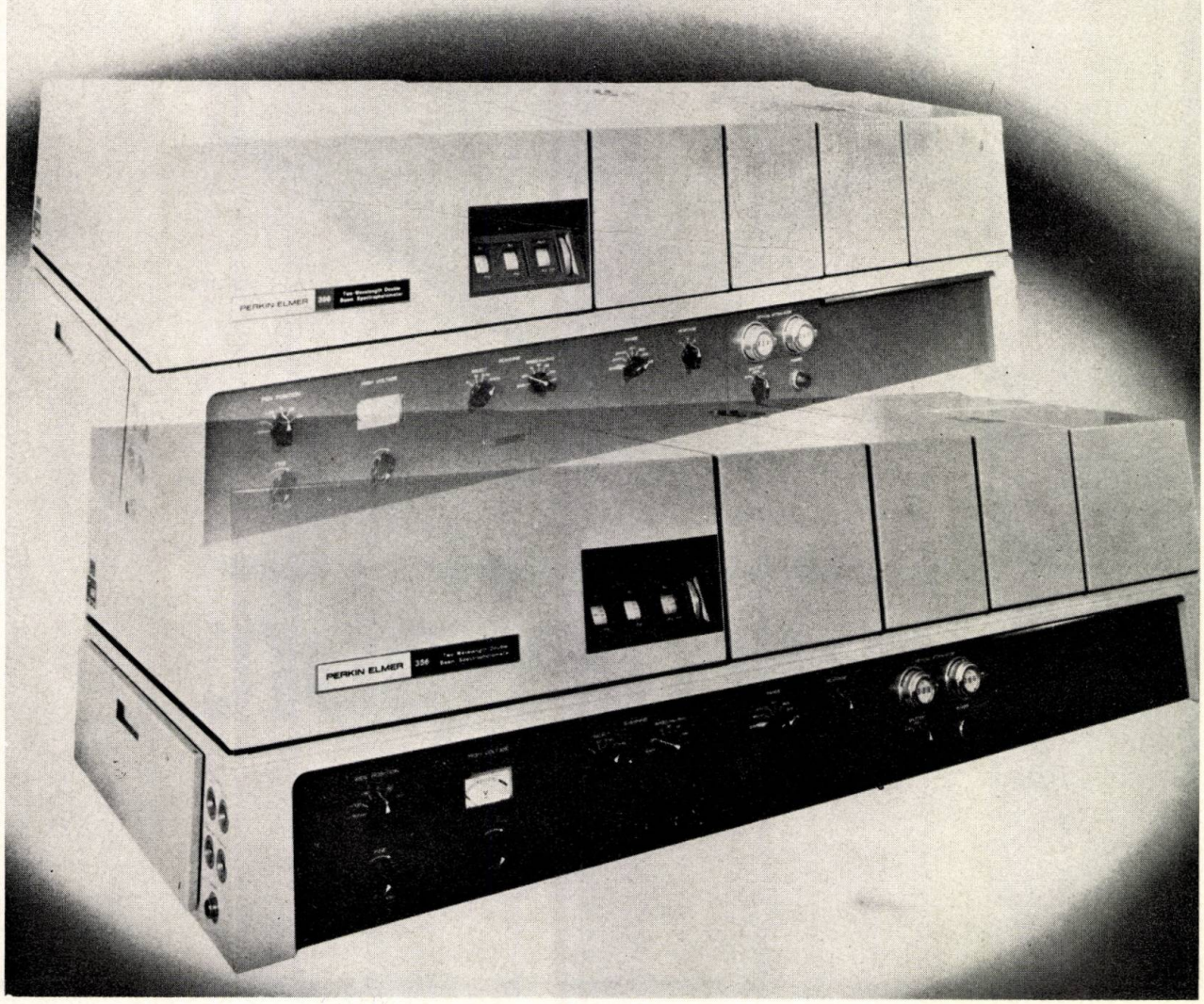
7. *Numele, adresa* și *numărul de telefon* al autorului articolului delegat să ducă discuțiile cu redacția și să semneze pentru „bun de tipar" vor fi indicate, de asemenea, pe o foaie separată.

Pentru modificări redacționale esențiale pe manuscrise redacția va cere aprobarea autorilor. Aceștia vor primi, în orice caz, articolul lor, în formă culeasă pentru corecturi tipografice de „bun de tipar". Corecturile trebuie efectuate după STAS 1032—59 „Corecturi tipografice". Autorii au dreptul să modifice numai greșeli tipografice sau erori; nu se va ține seamă de modificări stilistice. Materialul corectat trebuie restituit redacției Revistei de Chimie în decurs de cel mult două zile.

Materialele destinate publicării vor fi trimise pe adresa: **Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere — REVISTA DE CHIMIE, Bd. N. Bălcescu, 16, Sector I, București.**

Cu ajutorul spectrofotometrului Perkin-Elmer UV, model 356 veți lucra pe două lungimi de undă și cu dublu fascicol

Perkin-Elmer Ges.m.b.H., Rotenhofgasse 17, A-1100 Wien
Tel: (0222) 64 36 45. Teleks: 1-2078



Noi exportăm:

SUBSTANȚE CHIMICE ANORGANICE, ORGANICE ȘI PURE
ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE
FUNGICIDE ȘI INSECTICIDE
COLORANȚI DE ANILINĂ
MATERIALE PLASTICE ȘI ARTICOLE DIN MASE PLASTICE
PARDOSELI, PIELE ARTIFICIALĂ
ARTICOLE DIN CAUCIUC
HÎRTIE FOTOGRAFICĂ

CHIMIMPORT

Ștefan Karadja 2 • SOFIA—BULGARIA
Adresa telegrafică: CHIMIMPORT SOFIA
Telex: 22521, 22522

PUBLICOM

Vă invităm să vizitaţi
Expoziţia noastră specializată

DE

Aparataj pentru medicină, tehnică de laborator şi farmacie fabricat în Republica Democrată Germană

Expoziţia este deschisă în perioada 19—25 iunie 1972

LA

Sala Palatului Republicii Socialiste România—Bucureşti

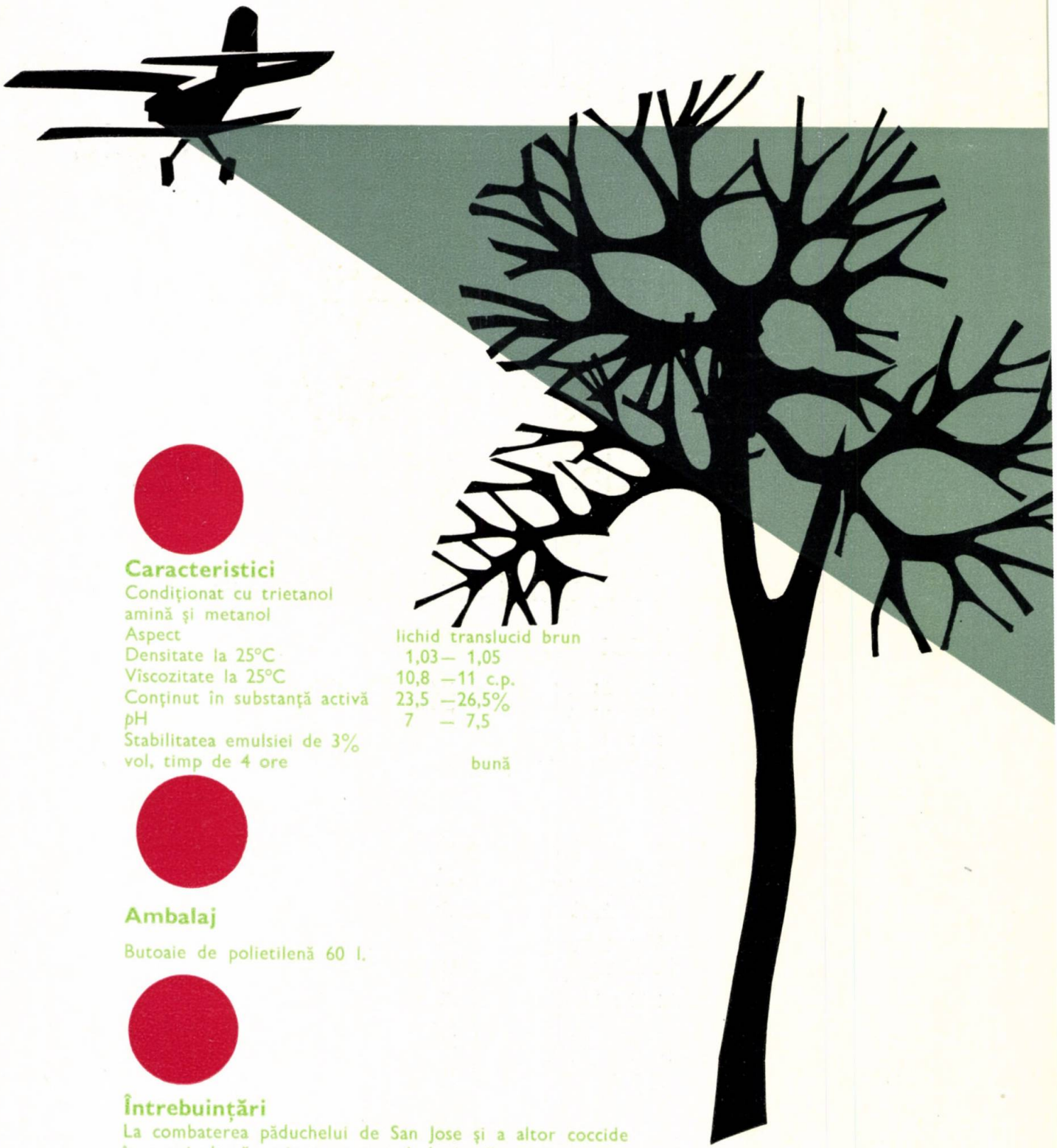
ore de vizitare:
luni, marţi, vineri şi sîmbătă 8—16;
miercuri şi joi 8—19

intermed - export - import
Volkseigener Außenhandelsbetrieb der
Deutschen Demokratischen Republik
Ausrüstung und Versorgung von
Gesundheits- und Bildungseinrichtungen
DDR 102 Berlin, Schicklerstraße 5/7, P.O.B. 17

Membră a Uniunii pentru mărci de fabrică din domeniul produselor chimice şi farmaceutice e. V. Berlin

Membră a Uniunii pentru mărci de fabrică din domeniul tehnicii medicale de laborator şi de cîntărire e. V. Leipzig

Dibutox



Caracteristici

Condiționat cu trietanol amină și metanol	
Aspect	lichid translucid brun
Densitate la 25°C	1,03 — 1,05
Viscozitate la 25°C	10,8 — 11 c.p.
Conținut în substanță activă	23,5 — 26,5%
pH	7 — 7,5
Stabilitatea emulsiei de 3% vol, timp de 4 ore	bună

Ambalaj

Butoaie de polietilenă 60 l.

Întrebuințări

La combaterea păduchelui de San Jose și a altor coccide în pomicultură, prin tratamentul de iarnă.

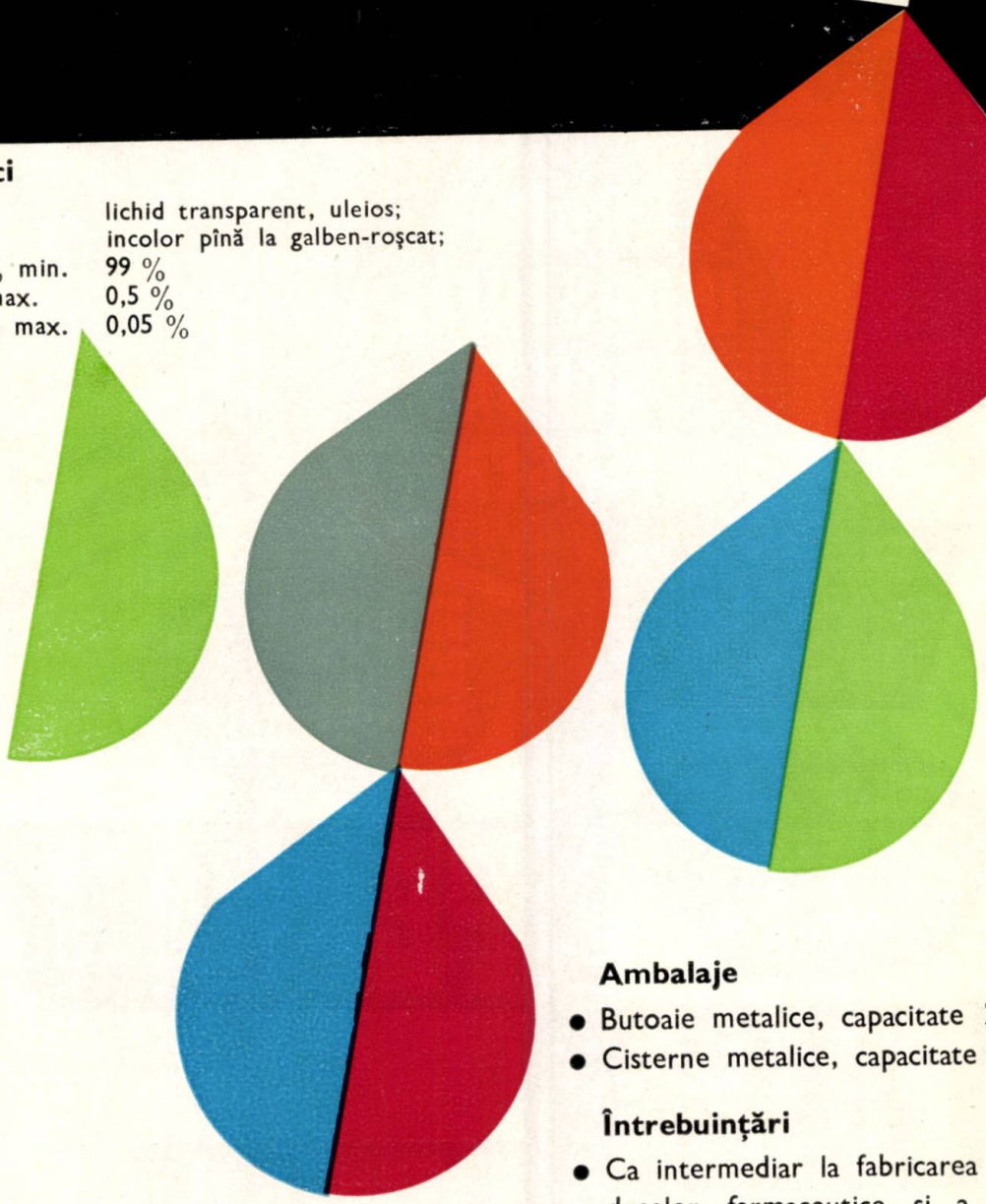
AZOEXPORT

EXPORT — IMPORT ◇ BD. REPUBLICII, 10 ◇ BUCUREȘTI — ROMÂNIA ◇ TELEFON: 13 43 60 ◇ Tel

anilina

racteristici

ect	lichid transparent, uleios;
oare	incolor pînă la galben-roşcat;
ıcentraţie % min.	99 %
iditate % max.	0,5 %
robenzen % max.	0,05 %



Ambalaje

- Butoaie metalice, capacitate 200 litri
- Cisterne metalice, capacitate 20 şi 40 tone

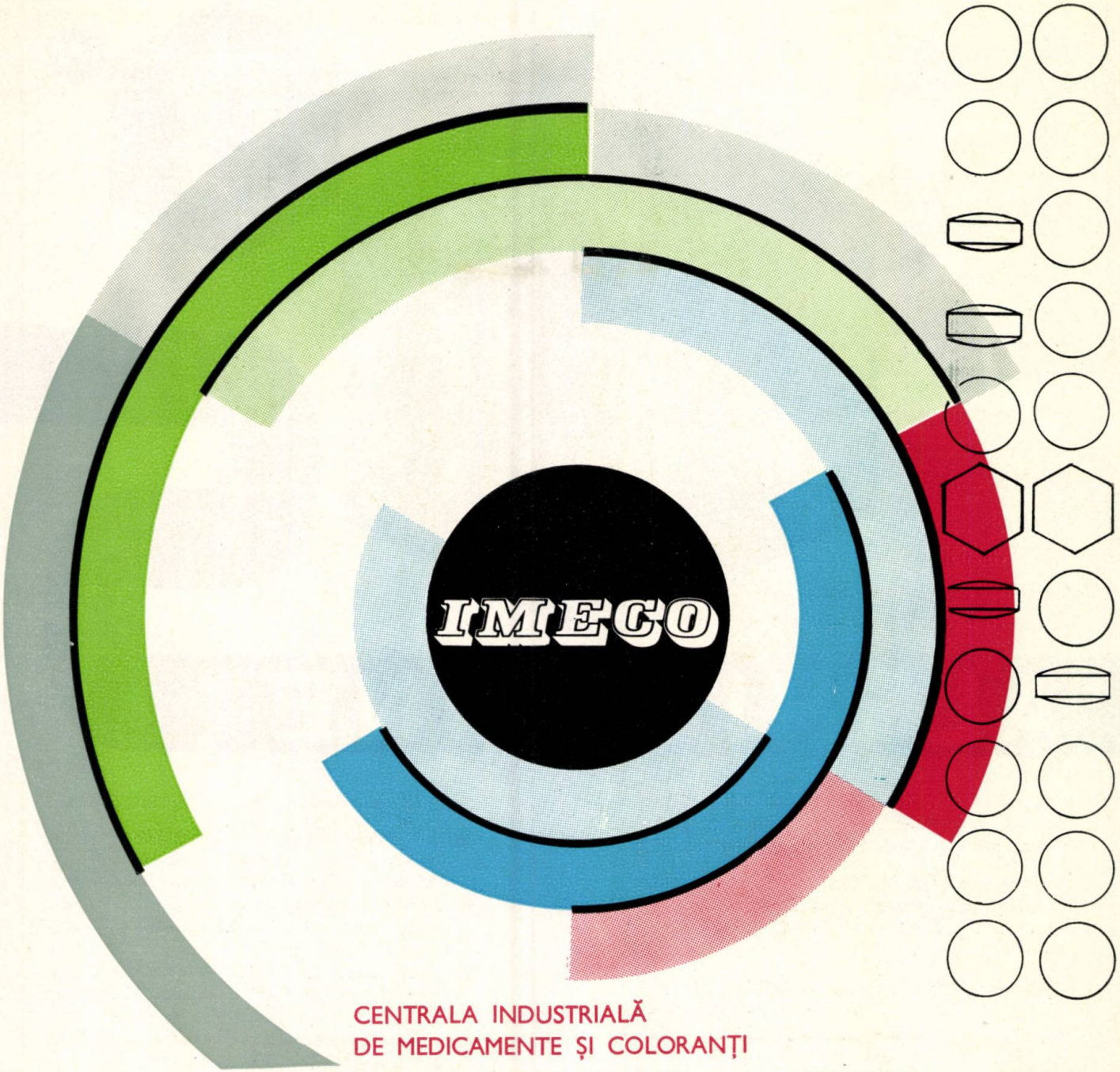
Întrebuinţări

- Ca intermediar la fabricarea coloranţilor, produselor farmaceutice şi a răşinilor sintetice

AZOEXPORT

XPORT — IMPORT ◇ Bd. Republicii, 10 ◇ BUCUREŞTI — ROMÂNIA ◇ Telefon 13 43 60 ◇ Telex: 489

GRUPUL
INDUSTRIAL
DE SĂPUN ŞI
DETERGENŢI
DERO
DERO IDEAL
DERO LUX
DERO CRISTAL
PERLAN ALB
PERLAN ALBASTRU
PERLAN 15
PERLAN
TRIAL
DETERGENŢI
DEVAL
DEVAL UNIVERSAL
DEVAL LUX
DEVAL V



CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE MEDICAMENTE ȘI COLORANȚI

IMECO

BUCUREȘTI — ROMÂNIA
Bd. Ion Șulea Nr. 246 — Sector 4; Telefon: 12 01 72
Telex: 01 14 48

EXPORT

- Medicamente
- Coloranți
- Reactivi
- Substanțe chimico-farmaceutice
- Cosmetice

IMPORT

- Substanțe farmaceutice
- Intermediari pentru fabricarea coloranților
- Uleiuri eterice pentru fabricarea cosmeticelor

GRUPUL INDUSTRIAL DE PETROCHIMIE
BORZEŞTI

Pune la dispoziţia firmelor interesate

MONOMETILAMINA

DIETILAMINA

TRIETILAMINA

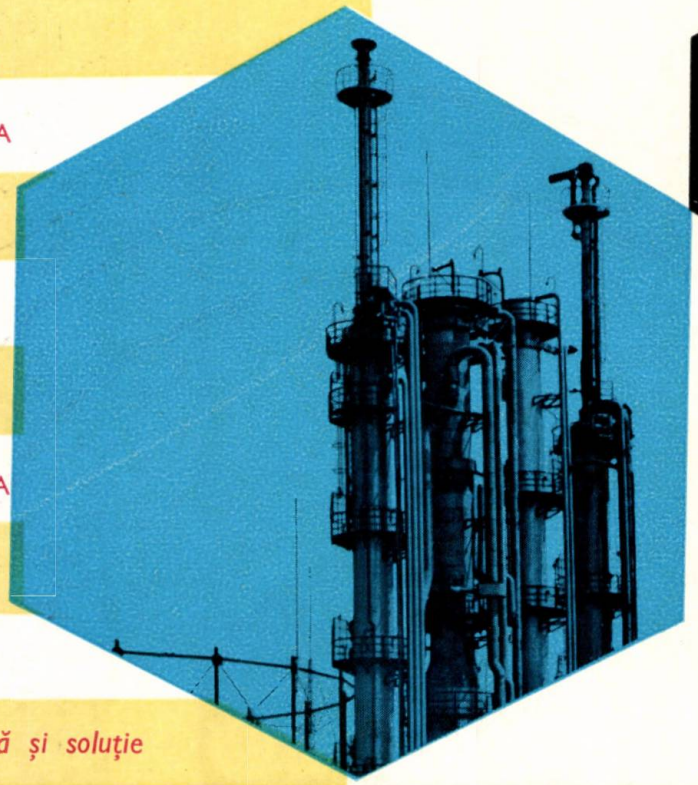
IZOPROPILAMINA

MONOMETILAMINA

DIMETILAMINA

TRIMETILAMINA

sub formă anhidră şi soluţie



ALCHILAMINE

Cererile dvs. de ofertă ca şi orice detalii necesare informării dvs., vă rugăm a le adresa reprezentanţilor noştri pentru străinătate, din:

ROMÂNIA: « CHIMIMPORT » — Întreprindere de Stat pentru Comerţul Exterior — Bucureşti — 10, Bd. Republicii — Telefon 16.45.80, Telex: 184—185

ANGLIA: ARCODE Ltd. — London E.C. 3 Plantation House — Mincing Lane Telefon — 01 — 62370774 Telegrama — Tenchim London E.c. 3 Telex — 883476

FRANŢA: DECOFRA — 22 Rue d'Agnesseau Paris 8e Telex — 28598 Decochim Telefon — 2652627 — 2652720

ITALIA: ROMITAL S.r.l. — 20032 CORMANO — MILANO Via Dei Giovi, 6 Telex — 31451 Telefon — 9295221 — 9295331

R. F. a GERMANIEI: CONTI — CHEMIE — G.m.b.H. Zürich Haus am Opernaplatz Frankfurt/Main Telex — 414846 Telefon 723454

precum şi tuturor secţiunilor economice ale ambasadei ROMANIEI din ţara dvs. sau direct la G.I.P. BORZEŞTI-DIRECŢIA COMERCIALĂ

cu utilizări în cele mai diverse domenii

- fabricarea insecticidelor şi insectofungicidelor (Sevin, Vapam, Macarbam, Ziram, Tiram, Monouram, Schradon, Dimefox, Simazin etc).
- fabricarea solvenţilor (N-metil — 2 — pirolidonă, mono- şi dimetilformamidă, dimetilacetilamidă etc.);
- intermediari la fabricarea medicamentelor (Meperidonă, analgezice, fabricarea cofeinei, clorură de colină etc.);
- fabricarea detergenţilor anionici şi schimbătorilor de ioni;
- agenţi emulgatori;
- fabricarea coloranţilor (intermediari de alizarină, acid « METIL G »);
- polimeri şi catalizatori de polimerizare, fibre chimice etc.;
- substanţe fotografice;
- acceleratori de vulcanizare din seria ditiocarbamaţilor;
- fabricarea sărurilor de amoniu cuaternare;
- inhibitori de coroziune etc.;

Transportul se execută atît cu cisternele vînzătorului, cît şi cu mijloacele de transport puse la dispoziţie de către cumpărător.

BORZESTI

Municipiul Gheorghe Gheorghiu-Dej — Jud. Bacău — Romania
Telex 021518 • Telefon 1400; 1401

UN COLABORATOR PREȚIOS ÎN PROGRESUL INDUSTRIEI CHIMICE

IPROSIN

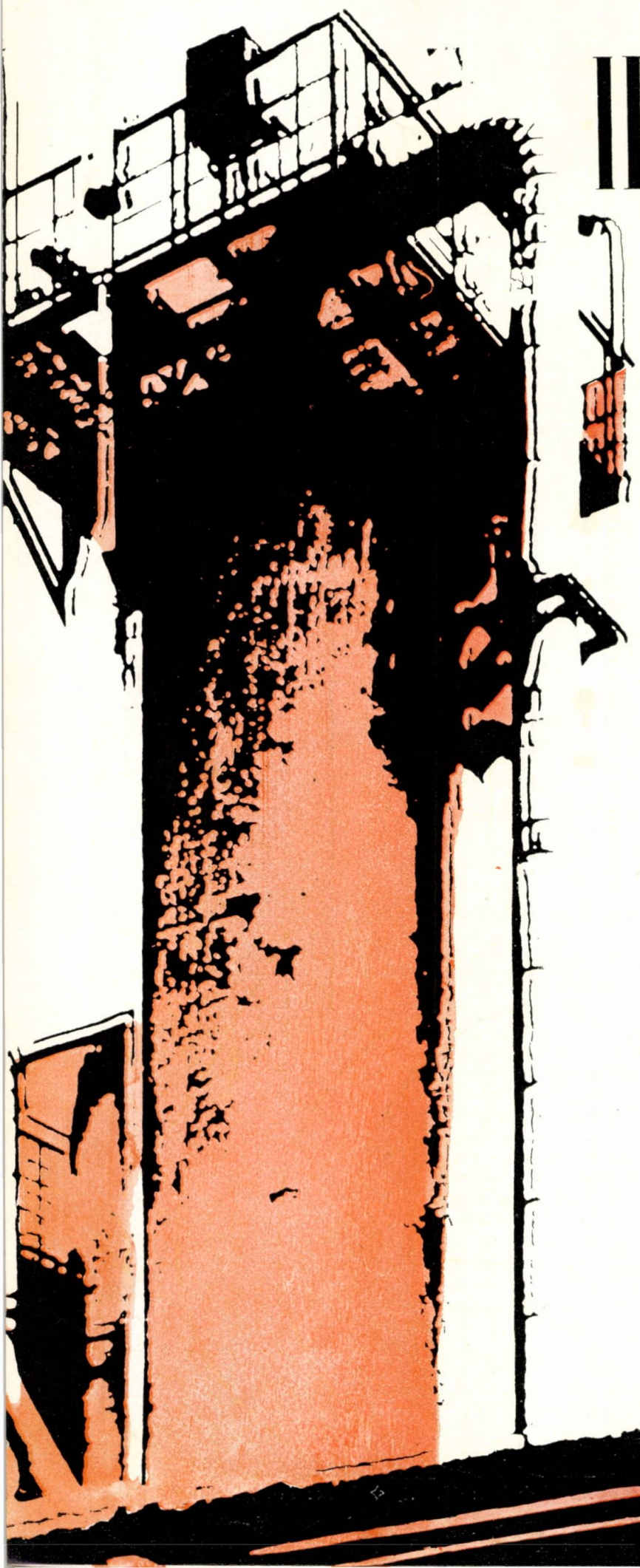
Institut de Proiectări pentru Industria Chimică Organică de Sinteză, Medicamente și Fibre Sintetice

BUCUREȘTI — ROMÂNIA

care elaborează: ENGINEERING COMPLET necesar realizării instalațiilor chimice pentru:

● Medicamente de uz uman și veterinar, produse de sinteză, vitamine, medicamente antituberculoase, antipiretice, sulfamide, antibiotice, instalații de condiționare a medicamentelor, soluții injectabile, dragefiere, comprimate etc., instalații universale, extracte plante și opoterapice, sinteze fine, opiacee, biostimulatori ● Produse organice de sinteză: acid benzoic, benzoat de sodiu, acid salicilic și coloranți și intermediari, coloranți de sulf, coloranți azoici, coloranți antrachinonici, coloranți de dispersie și complecși, Fenilbetanaftilamina, betanaftol, acid H, acid Gama, alfanaftilamidă, acid Betaoxinaftoic, anilină etc, solvenți organici ● Fibre chimice: poliamidice, (nylon 6), rețele cord, fibre polinitrilacrilice, fire și fibre poliesterice, fire și fibre artificiale celulozice ● Alte produse: negru de fum semiactiv, activ de înaltă abraziune, acetilenă din carbid, clei de oase și gelatină, lacuri și vopsele, uleiuri, rășini sintetice, produse prelucrate din mase plastice, anvelope, plastifianți, detergenți biodegradabili

Exportator: PETROM, Bd. Nicolae Bălcescu 22 ✧ Tel.: 15.69.64 ✧ Telex: 374 ✧ București — România



IPROCHIM

La dispoziția dvs. o bogată și multilaterală experiență în

LUCRĂRI DE INGINERIE CHIMICĂ

realizate de

IPROCHIM

Institut de Proiectări pentru Industria Chimică, Organică și Petrochimică

BUCUREȘTI — ROMÂNIA

- Lucrări complete pentru realizarea unei investiții, la elaborarea — în calitate de proiectant general — a întregii documentații tehnice
- Lucrări de consulting constînd din:
  - studierea condițiilor economice și financiare din țara beneficiarului în legătură cu fundamentarea unor investiții;
  - analizarea posibilităților de exploatare a unor rezerve naturale și energetice, ca și a unor materii prime;
  - schițarea profilului instalației chimice cu precizarea capacităților și a parametrilor economici optimi;
  - elaborarea calculelor economico-comerciali;
  - întocmirea caietelor de sarcini tehnice;
  - analize comparative de oferte etc.
- Lucrări de proiectare pe bază de Know-how sau licențe ale clientului
- Lucrări de sistematizare sau modernizare în vedereea realizării unei eficiențe economice sporite la instalații chimice existente
- Studii pentru fundamentarea unor investiții noi, studii de fezabilitate etc.
- Lucrări de asistență tehnică—montaj și punere în funcțiune. Pentru orice informații specifice adresați-vă la:

PETROM

Bd. Nicolae Bălcescu 22

Telefon; 15 69 64; Telex: 374

București — România

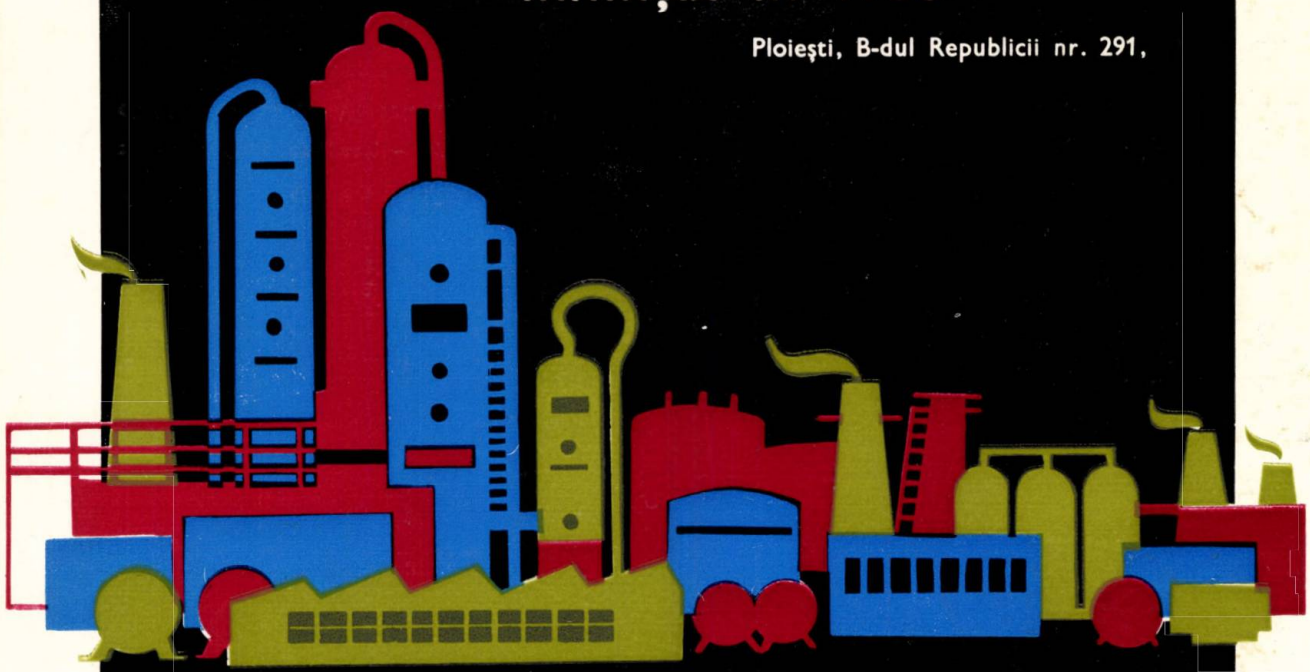
INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE

INSTITUTUL DE CERCETĂRI PENTRU CHIMIZAREA PETROLULUI

PETROCHIM

Înființat în 1955

Ploiești, B-dul Republicii nr. 291,



● Elaborează tehnologii, după brevete proprii, pentru obținerea de monomeri pentru cauciucuri sintetice și mase plastice (stiren, divinilbenzen, butadienă etc.)

REALIZEAZĂ CERCETĂRI ÎN DOMENIUL:

● obținerii produselor petrochimice finite (acid adipic, epiclorhidrină, etc.);
● sinteze, catalizatori și adsorbenți pentru industria petrochimică (site moleculare) catalizatori de dehidrogenare și hidrocracare, de oxidare și oxiclorurare;
● sinteze de copolimeri pe bază de stiren;
● studii cinetice ale proceselor de dehidrogenare, oxidare, etc. și studii de activitate a catalizatorilor în procesele respective.

Pentru toate aceste cercetări se asigură controlul analitic (analize spectrografice, cromatografice anorganice și organice), caracterizarea fizico-structurală a catalizatorilor.

Piloții în care Institutul deține experiență în proiectare și exploatare sînt:

● pilot adiabatic și izoterm pentru procese catalitice;
● pilot universal de preparare catalizatori;
● pilot pentru operații unitare de alchilare, oxidare, dehidrogenare, fracționare și purificare extractivă a hidrocarburilor;
● pilot produse de clorurare;
● pilot de oligomerizare diene;
● pilot de policondensări eterogene.

Următoarele procese sînt susținute de brevete în țară și în străinătate și au fost premiate cu 5 medalii de aur și argint, la Saloanele Internaționale de invenții, 1969—1971:

● „Fabricarea stirenului"
● „Procedeu și catalizator pentru obținerea dietil și divinilbenzenului"
● „Procedeu și instalație pentru obținerea acidului adipic".
● „Catalizator pentru dehidrogenarea hidrocarburilor".
● „Procedeu pentru producerea monoalchilbenzenului".

Pentru toate aceste procese, Institutul poate să ofere: — know-how; — licență; — engineering; — specializare personal; — asistență tehnică la aplicarea proceselor.

Informații prin:

PETROM București, nr. 16, B-dul N. Bălcescu, intreprindere de stat pentru valorificarea întregii experiențe românești, în domeniul industriei chimice, vă oferă serviciile sale pentru importul și exportul de instalații chimice, utilaje și echipament pentru industria chimică.

GRUPUL INDUSTRIAL DE CHIMIE RM. VÎLCEA

Produce:

PRODUSE CLOROSODICE

Sodă caustică solidă (procedeul caustificare) — conținut de hidroxid de sodiu — min. 98%.
Sodă caustică (procedeul electrolitic) — conținut de hidroxid de sodiu min. 98%
Sodă calcinată
Sodă caustică soluție 50% (produs electrolitic)
Sodă caustică soluție 45% (produsă prin procedeul amoniacal)
Silicat de sodiu soluție

POLICLORURA DE VINIL OLTVIL®

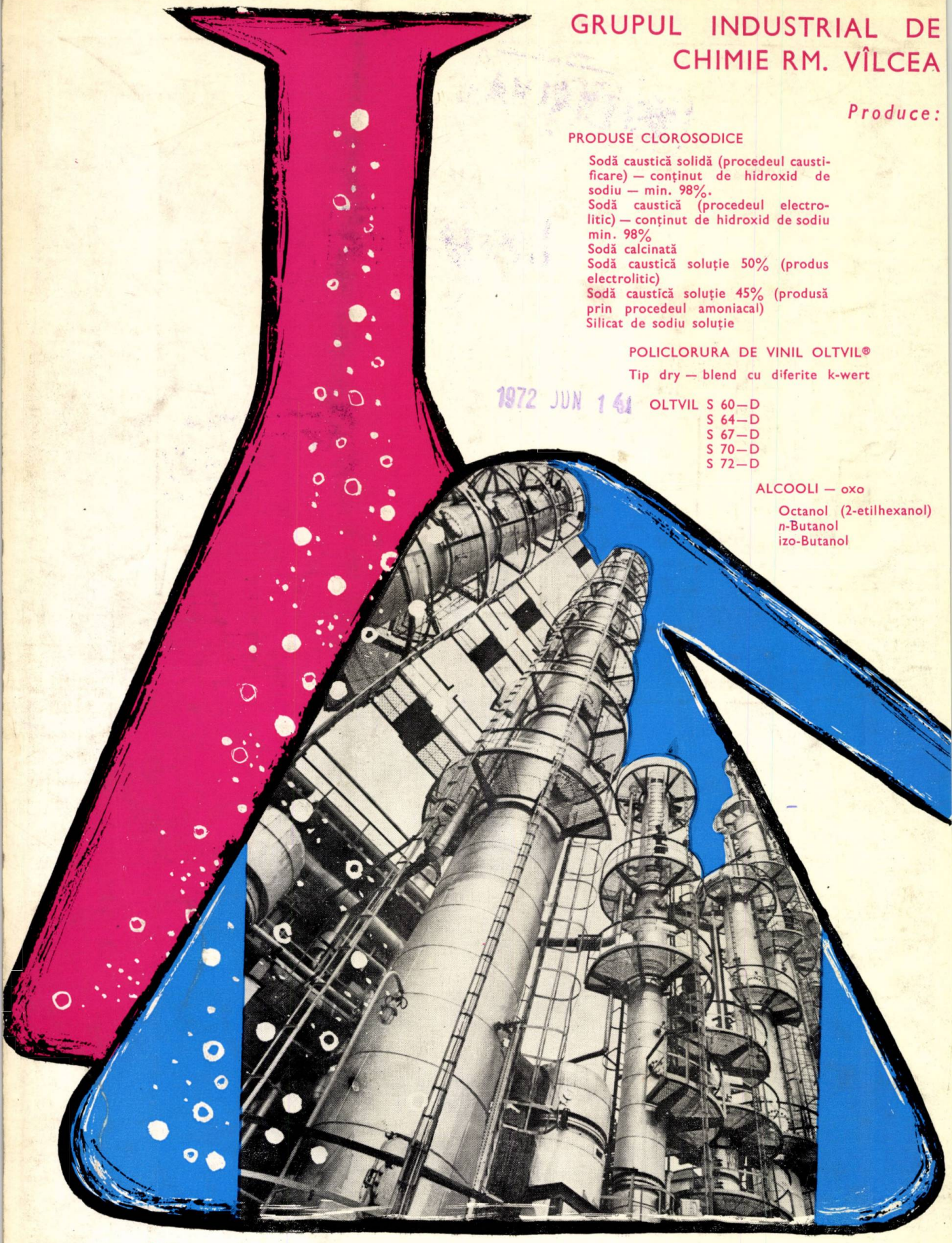
Tip dry — blend cu diferite k-wert

OLTVIL S 60—D
S 64—D
S 67—D
S 70—D
S 72—D

ALCOOLI — oxo

Octanol (2-etilhexanol)
n-Butanol
izo-Butanol

1972 JUN 14



PRODUCĂTOR :

Grupul Industrial de Chimie — Rm. Vîlcea
Rm. Vîlcea — Jud. Vîlcea
Tel.: 16 100 ◇ Telex: 018416

EXPORTATOR :

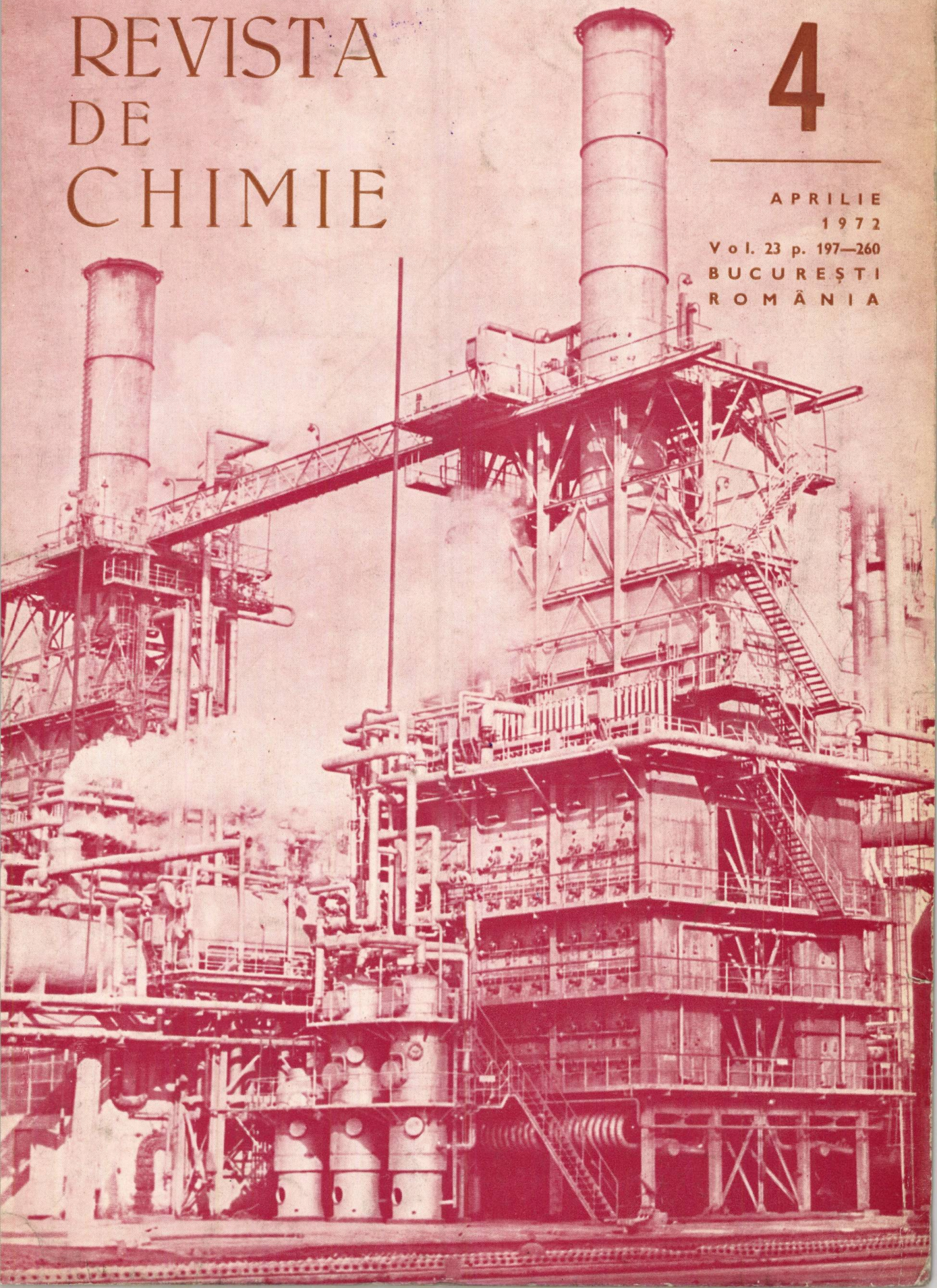
CHIMIMPORT—BUCUREȘTI
Bd. Republicii nr. 10
Telef. 16.06.36 ◇ Telex: 184—185

E 1446

REVISTA DE CHIMIE

4

APRILIE
1972
Vol. 23 p. 197—260
BUCUREȘTI
ROMÂNIA



The Romanian chemical industry known for its ascendent dynamics and the quality of its products, represented by the specialized foreign trade firms:

- PETROM
- CHIMIMPORT
- AZOEXPORT
- I.M.E.C.O.
- COLOR
- DANUBIANA
- PLASTEX
- FIBREX
- PETROLEXPORT
- ROMCHIM

EXPECTS YOUR PARTICIPATION IN THE:

INTERNATIONAL EXHIBITION OF INDUSTRIAL EQUIPMENT

FOR OIL, CHEMISTRY, PLASTICS AND RUBBER

1972

That will take place in Bucharest between 3rd — 12th May 1972 the Romanian chemical Industry wants your cooperation

FOR ANY INFORMATION ON THE PROGRAMME REFER TO THE BUCHAREST INTERNATIONAL FAIR DEPARTMENT

1, Piaţa Scînteii BUCHAREST — ROMANIA
Telex: INTERFAIR BUC. 108 Telephone: 183.183
Cable: TIB BUCHAREST

Nr. 4
APRILIE
VOL. 23
1 9 7 2

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

OMSZAKI MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

Cuprins

C. CONSTANTINESCU și N. PINCAS 197—200 — Determinarea corectă și mai buna folosire a capacităților de producție premisa — eficienței

N. POPOVICI, A. PÎRȘCOVEANU-APOSTOLIDE și TH. CIOBANU 201—211 — Îngrășăminte cu fosfor și îngrășăminte compuse. III. Îngrășăminte complexe, analiză tehnico-economică comparativă

I. DRIMUȘ și A. LUPU 213—216 — Substanțe tensioactive pe bază de amine grase polietoxilate

I. VARTOLOMEI, L. CIOBANU I. BRAȘOVEANU și I. MELCHIAN 217—222 — Influența modului de preparare asupra activității catalizatorilor pentru conversia oxidului de carbon, de înaltă și joasă temperatură

S. SASU și D. COSTACHE 223—225 — Studiul cinetico-analitic al reacției Bordeaux R — $KBrO_3$ — V^{5+}

V. GH. VODĂ 226—228 — Asupra unei probleme de metodologie statistică în chimie

AL. DIMIAN și R. MIHAIL 229—234 — Modelarea reactoarelor chimice. I. Modele similare

G. C. SUCIU și M. PĂTRAȘCU 235—239 — Unele caracteristici hidrodinamice ale „stratului fîntînă". II

T. TĂNĂSESCU și V. ISTODOR 240—245 — Considerații privind calculul și utilizarea eficientă a cicloanelor

A. D. PETRESCU 246—250 — Din istoria chimiei — Nicolae Iorga și istoria chimiei românești

CRONICĂ

250

AM REȚINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ

251—255

DOCUMENTARE

257—260

ȘTIRI DIN INTREPRINDERILE INDUSTRIEI CHIMICE

212

RECENZII

211, 216, 228

COMITETUL DE REDACȚIE
AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. **I. Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. **A. Constantinescu**, dr. ing. **F. Cuiban**, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, dr. ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P Olteanu**, ing. **B. Roșca**, prof. dr. docent ing. **G. C. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**

Redactor
ing. **Nelia Mihăilă**

Fotografia de pe copertă reprezintă Combinatul chimic Turnu-Măgurele

CHIMIMPORT

Our range of export-products includes:

INORGANIC SUBSTANCES

CALCIUM CARBIDE
SODIUM BICARBONATE
CALCIUM CHLORIDE
LIME CHLORIDE
SILICA GEL
SODIUM DICHROMATE

ALUMINIUM CHLORIDE (ANHYDROUS)
ALUMINIUM SULPHATE
MAGNESIUM OXIDE
MAGNESIUM CARBONATE
CHLORINE, LIQUID

ORGANIC SOLVENTS AND INTERMEDIATES

ISOBUTANOL
OCTANOL (2-ETHYL-HEXANOL)
ACETONE
PERCHLOROETHYLENE
CARBON TETRACHLORIDE

TRICHLOROETHYLENE
METHYLENE CHLORIDE
PHENOL
PHTHALIC ANHYDRIDE
MALEIC ANHYDRIDE

SYNTHETIC RUBBER:

Types: BUTADIENE – STYRENE – RUBBER 1500, 1502, 1712

PLASTICS:

POLYVINYL CHLORIDE (suspension and emulsion types). POLYETHYLENE BEADS (high pressure types). POLYESTYRENE BEADS (standard and impact types)

ORGANIC ACIDS: FORMIC ACID – OXALIC ACID

ALKYL AMINES

MONOMETHYLAMINE
DIMETHYLAMINE
TRIMETHYLAMINE
MONOETHYLAMINE

DIETHYLAMINE
TRIETHYLAMINE
ISOPROPYLAMINE

CARBON BLACKS: Types: CARBOMET S (MPC) ● CARBO-DIS 50 (FEF) ● FURNAL R 300 (SRF-J) ● REBONEX-I (ISAF) ● REBONEX-IH (ISAF-HS) ● REBONEX-H (HAF) ● REBONEX-HS (HAF-HS)

We would be pleased to get your enquiries for other chemical products too.

CHIMIMPORT
BUCHAREST
ROMANIA
Bd. Republicii 10
P.O. Box 525
Cable: CHIMIMPORT
BUCHAREST
Telex; 011-184 and 011-
Tel.: 16.06.36.

CHIMIMPO
BUCUREȘTI

CONTENTS

C. CONSTANTINESCU, N. PINCAS

The precisely determining and the better utilisation of the production capacites the premise of efficiency..... 197

N. POPOVICI, A. PÎRȘCOVEANU-APOSTOLIDE, TH. CIOBANU

Phosphatic Fertilizers and Compound Fertilizers III. The Compound Fertilizers-Comparative Technical-Economical Analysis 201

I. DRIMUȘ, A. LUPU

Surfactants Based on Fat Polyetoxylated Amines 213

I. VARTOLOMEI, L. CIOBANU, I. BRAȘOVEANU, I. MELCHIAN

The Influence of the Preparation Way on the Catalyst Activity for Carbon Conversion at High and Low Temperature 217

S. SASU, D. COSTACHE

The Kinetic-Analytical Study of the Bordeaux Reaction $R - KBrO_3 - V^{5+}$ 223

V. GH. VODĂ

Concerning a Statistical Methodology Problem in Chemistry 226

AL. DIMIAN, R. MIHAIL

The Modelling of Chemical Reactors I. Similar Modelling 229

G. C. SUCIU, M. PĂTRAȘCU

Some Hydrodynamic Characteristics of the „Fountain Layer". II 235

T. TĂNĂSESCU, V. ISTODOR

Considerations Concerning the Calculus and Efficient Use of Cyclones.... 240

A. D. PETRESCU

From the History of Chemistry — Nicolae Iorga as a Historian of Romanian Chemistry 246

N. Popovici, A. Pîrşcoveanu Apostolide, Th. Ciobanu: **Phosphatic Fertilizers and Compound Fertilizers III. The Compound Fertilizers — Comparative Technical — Economical Analysis**

The optimum conditions for producing compound fertilizers differ from one country to another and this, firstly, as a function of the availability of sulphuric raw materials and of those on which the N industry is based, as well as of the price at which the sulphuric acid or the ammonia can be obtained. In this connection, the authors point out comparatively the economic aspects related to the fabrication technology of compound fertilizers — based on the sulphuric acid attack or the azotic acid attack — and discuss some aspects associated with the flexibility degree of an integrated plant. They also comment on the advantages of the reconversion of some plants which presently produce ammonium nitrate or nitrolimestone into plants producing N P K fertilizers, by using the second role of the azotic acid i.e. that of a chemical agent for natural phosphate decomposition.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 4, p. 201
D.C. 631.85:631.89

I. Drimuş, A. Lupu: **Surfactants Based on Fat Polyetoxylated Amines**

The paper describes some aspects connected with the synthesis of surfactants based on fat polyetoxylated amines, pointing out the advantages of their utilization in different fields such as chemistry, textiles, oil products processing, lacquers and dyes, mining, roads etc. Besides the tensioactive properties on which the use of the mentioned surfactants is based, some reference is made to the raw materials required and to the synthesis installations for polyetoxilatins products based on fat amines.
The problem of the synthesis of these products is important for this country too since the raw materials and the production equipment are vailable and important currency savings are obtainable.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 4, p. 213
D.C. 661.185

Vartolomei, L. Ciobanu, I. Braşoveanu, I. Melchian: **The Influence of the Preparation Way on the Catalyst Activity for Carbon Conversion at High and Low Temperature**

The authors worked out a laboratory study by which they tried to establish some relations between the structural properties and the activity of the catalysts used in the CO conversion process at high and low temperature.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 4, p. 217
D.C. 66.097.3:661.993

V. Gh. Vodă: **Concerning a Statistical Methodology Problem in Chemistry**

The paper contains some considerations concerning the checking of the normality of experimental data supplied by chemical analyses. It is particularly insisted on normality checking in the case of small-volume samples.
In this connection, the Massey's text accompanied by a numerical application is presented and an ample bibliography devoted to this problem is mentioned.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 4, p. 226
D.C. 519.2:54

Al. Dimian, R. Mihail: **The Modelling of Chemical Reactors. I. Similar Modelling**

The paper presents the main similitude criteria met with in the study of chemical reactors, the way of application, the results and limits of scale modelling by the similitude methods.
Total similitude does not lead to acceptable results where as by partial similitude it is possible to obtain useful relations between the model and the prototype.

Rev. Chim **23**, 1972, nr. 4, p. 229
D.C. 66.023.001.57

G. C. Suciu, M. Pătraşcu: **Some Hydrodynamic Characteristics of the „Fountain Layer". II**

The authors present some experimental data concerning certain hydrodynamic characteristics of the fountain layer achieved in an 80-mm diameter column, by using three types of particles and three values of the orifice diameter/column diameter ratio.
The pressure drop and minimum maintenance speed of the fountain layer as a function of the geometrical peculiarities of the apparatus-particles system and of the physical properties of the particles have been followed.
The paper also contains some qualitative interpretations of the experimental results and some comparisons between certain determined parameters and those calculated on the basis of literature relations.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 4, p. 235
D.C. 66.096:532.5

T. Tănăsescu, V. Istodor: **Considerations Concerning the Calculus and Efficient Use of Cyclones**

The frequent use of cyclones in the installations for separating the industrial dust from gases represents the reason for which the problem of the calculus, choice and dimensioning of the cyclons constitutes a major point in obtaining high retention yields. The paper reviews a series of present-day aspects of the use of cyclons and, on the basis of investigations and determinations made in installations now in use in this country, a calculus method checked in practice has been suggested.
In addition, the authors based on experimental results, reached some general conclusions regarding the choice, employment and exploitation of cyclones, in order to obtain a maximum efficiency.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 4, p. 240
D.C. 621.928.37

СОДЕРЖАНИЕ

К. КОНСТАНТИНЕСКУ, Н. ПИНКАС
Правильное определение и лучшее использование производства-редпосылки эффективности 197

Н. ПОПОВИЧ, А. ПЫРШКОВЯНУ-АПОСТОЛИДЕ, Т. ЧОБАНУ
Фосфорные и комплексные удобрения (III). Комплексные удобрения, технико-экономический сравнительный анализ 201

И. ДРИМУШ, А. ЛУПУ
Тензиоактивные вещества на основе жирных полиэтоксилированных амин..... 213

И. ВАРТОЛОМЕЙ, Л. ЧОБАНУ, И. БРАШОВЯНУ, И. МЕЛКИАН
Влияние способа приготовления катализаторов на их работу для конверсии окиси углерода высокой и низкой температуры 217

С. САСУ, Д. КОСТАКЕ
Кинетико-аналитическое изучение реакции Бордо R—K BrO_3—V^{5+} 223

В. Г. ВОДЭ
Относительно вопроса статистической методологии в химии 226

АЛ. ДИМИАН, Р. МИХАИЛ
Моделирование химических реакторов. I. Подобные модели 229

Г. К. СУЧИУ, М. ПЭТРАШКУ
Некоторые гидродинамические характеристики «колодезного слоя». II 235

Т. ТЭНЭСЕСКУ, В. ИСТОДОР
Соображения относительно расчета и использования эффективности циклонов 240

А. Д. ПЕТРЕСКУ
Из истории химии-Николай Иорга историк румынской химии 246

Н. Попович, А. Пыршковяну-Апостолиде, Т. Чобану: **Фосфорные и комплексные удобрения (III). Комплексные удобрения, технико-экономический сравнительный анализ**

Оптимальные условия производства комплексных удобрений могут отличатся от одной страны до другой и в особенности в отношении резервов сернистого сырья и сырья которое составляет основу азотной промышленности, т.е. ценой которой можно получить серную кислоту или аммиак. В этом направлении выявляют сравнительные экономические аспекты в связи с технологией производства комплексных удобрений-основанной на атаке серной кислотой или на атаке азотной кислотой-параллельно с аспектами в связи со степенью гибкости интегрированного завода, а также преимущества репрофилирования некоторых существующих заводов для азотных удобрений, которые производят азотат аммония или нитроизвестняк, по линии производводства удобрений N. P. K. может использовать вторую роль азотной кислоты в качестве химического агента разложения природных фосфатов.

Rev. Chim. 23, 1972 nr. 4, p. 197
Д.К. 631.85:631.89

И. Дримуш, А. Лупу: **Тензиоактивные вещества на основе жирных полиэтоксилированных амин**

В работе описывается ряд аспектов в связи с синтезом тензиоактивных веществ на основе жирных полиэтоксилированных амин, указывая на преимущества их применения в различных промышленных областях: химической, текстильной, нефтеперерабатывающей, лакокрасочной, угольной, для дорог итд. Помимо тензиоактивных свойств имеющихся в их основе, даются ссылки в связи с необходимым сырьем, а также и с установками для синтеза полиэтоксилированных продуктов на основе жирных амин. Вопрос синтеза этих продуктов представляет важность и для нашей страны, т.к. имеется обеспеченная сырьевая база и установки при помощи которых можно работать реализуя таким образом значительные валютные экономии.

Rev. Chim. 23, 1972, nr. 4, p. 213
Д.К. 661.185

И. Вартоломей, Л. Чобану, И. Брашовяну, И. Мелкиан: **Влияние способа приготовления катализаторов на их работу для конверсии окиси углерода, высокой и низкой температуры**

Авторы разработали лабораторное изучение при помощи которого пытаются установить ряд отношений между структуральными свойствами и работой катализаторов применяемых в процессе конверсии CO при высокой и низкой температуре.

Rev. Chim. 23, 1972, nr. 4, p. 217
Д.К. 66.097.3:661.9.3

В. Г. Водэ. **Относительно вопроса статистической методологии в химии**

В статье приводятся несколько решений по проверке нормальности опытных данных получасмых из химических анализов. Останавливаются в особенности на проверке нормальности в случае образцов с малым объемом. В этом смысле приводится текст Массея в сопровождении числового примера. Указывается обширная литература посвященная этому вопросу.

Rev. Chim. 23, 1972, nr. 4, p. 226
Д.К. 519.2:54

Ал. Димиан, Р. Михаил: **Моделирование химических реакторов. I. Подобные модели**

В статье приводятся основные принципы подобности встречаемых в изучении химических реакторов, способ применения, результаты и пределы моделирования в маштабе методами подобности. Тотальная подобность не ведет к приемлимым результатам, но частичной подобностью можно получить полезные отношения между моделью и прототипом.

Rev. Chim. 23, 1972, nr. 4, p. 229
Д.К. 66.023.001.57

Г. К. Сучиу, М. Пэтрашку: **Некоторые гидродинамические характеристики «колодезного слоя». II**

Приводятся опытные данные полученные по некоторым гидродинамическим характеристикам колодезного слоя сделанного в колоне с диаметром в 80 мм, применяя три типа частичек и три величины отношения диаметр-отверстие-диаметр колоны. Наблюдали падение давления и минимальную скорость поддержки колодезного слоя в зависимости от геометрических особенностей системы аппарат-частички и физические свойства частичек. В работе дается ряд качественных интерпретаций испытанных результатов и сравнения ряда определенных параметров с параметрами на основе отношений из литературы.

Rev. Chim. 33, 1972, nr. 4, p. 235
Д.К. 66.096:532.5

Т. Тэнэсеску, В. Истодор: **Соображения относительно расчета и использования эффективности циклонов**

Частое применение циклонов в установках по отделению промышленной пыли из газов приводит к тому что вопрос расчета, выбора размеров, становится важным пунктом в достижении повышенного выхода задержания пыли. В статье приводится обозрение ряда актуальных аспектов по использованию циклонов и в результате ряда исследований и определений в установках работающих в стране предлагается метод расчета проверенный на практике. Более того, авторы, основываясь на опытных результатах приходят к нескольким общим заключениям по выбору, применению и эксплуатации циклонов, с целью получения максимальных результатов в отношении их эффективности.

Rev. Chim. 23, 1972, nr. 4, p. 240
Д.К. 621.928.37

INHALT

C. CONSTANTINESCU. N PINCAS

Die richtige Bestimmung und die bessere Nutzung der Produktionskapazitäten — Voraussetzung der Wirksamkeit .. 197

N. POPOVICI, A. PÎRŞCOVEANU-APOSTOLIDE, TH. CIOBANU

Phosphatdünger und Verbunddünger. III. vergleichende technisch-wirtsch aftliche Analyse Verbunddünger 201

I. DRIMUŞ, A. LUPU

Oberflächenaktive Stoffe auf Grund fetter Polyäthoxy-Amine 213

I. VARTOLOMEI, L. CIOBANU, I. BRAŞOVEANU, I. MELCHIAN

Einfluss der Bereitungsart auf die Tätigkeit der Katalysatoren für die Konversion des Kohlenoxyds hoher und niedriger Temperatur 217

S. SASU, D. COSTACHE

Kinetisch-analytisches Studium der Reaktion R — $KBrO_3$ — V^{5+} 223

V. GH. VODĂ

Über ein Problem der statistischen Methodologie in der Chemie..... 226

AL. DIMIAN, R. MIHAIL

Modellierung chemischer Reaktoren. I. Gleichartige Modellierung 229

G. C. SUCIU, M. PĂTRAŞCU

Einige hydrodynamischen Kennzeichen der „Brunnen-Schicht" 235

T. TĂNĂSESCU, V. ISTODOR

Erwägungen in bezug auf die Berechnung und den wirksamen Einsatz der Fliehkraftentstauber 240

A. D. PETRESCU

Aus der Geschichte der Chemie — Nicolae Iorga, Geschichtsschreiber der rumänischen Chemie 246

N. Popovici, A. Pîrşcoveanu-Apostolide, Th. Ciobanu: **Phosphatdünger und Verbunddünger. III. Verbunddünger — vergleichende technisch-wirtschaftliche Analyse**

Die optimalen Herstellungsbedingungen des Verbunddüngers können von Land zu Land unterschiedlich sein und dies in erster Reihe im Verhältnis zu den vorhandenen schwefel- und stickstoffhaltigen Rohstoffen und den Gestehungskosten der Schwefelsäure oder des Ammoniaks. Davon ausgehend werden vergleichsweise die wirtschaftlichen Aspekte im Zusammenhang mit der Fertigungstechnologie des Verbunddüngers — auf Grund der Einwirkung von Schwefelsäure oder Salpetersäure — in bezug auf die Möglichkeiten eines integrierten Werkes und die Vorteile der Reprofilierung eines bestehenden Werks für Stickstoffdünger beleuchtet. Dieses Werk wird Ammoniumnitrat oder Nitrokalk auf der Fertigungsstrecke für NPK-Dünger, durch die Nutzung der zweiten Rolle des Stickstoffs als Zersetzungsagens natürlicher Phospathe herstellen.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 4, p. 197
D.K. 631.85 631.89

I. Drimuş, A. Lupu: **Oberflächenaktive Stoffe auf Grund fetter Polyäthoxy-Amine**

Es werden einige Aspekte im Zusammenhang mit der Synthese oberflächenaktiver Stoffe auf Grund fetter Polyäthoxy-Amine erörtert und auf die Vorteile ihrer Anwendung in verschiedenen Zweigen der Industrie Chemie, Textilien, Verarbeitung von Erdölerzeugnissen, Lacken und Farben, Bergbau, Strassenbau usw. hingewiesen.
Ausser den oberflächenaktiven Stoffen, auf denen ihre Anwendung beruht, wird auch Bezug auf die notwendigen Rohstoffe und die Syntheseanlagen der Polyäthoxylerzeugnisse auf Grund fetter Amine erläutert.
Das Problem der Synthese dieser Erzeugnisse ist auch für unser Land von Bedeutung, da die Rohstoffbasis, wie auch die notwendigen Fertigungsanlagen gesichert sind und bedeutende Valutaeinsparungen erzielt werden können.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 4, p. 213
D.K. 661.185

I. Vartolomei, L. Ciobanu, I. Braşoveanu, I. Melchian: **Einfluss der Bereitungsart auf die Tätigkeit der Katalysatoren für die Konversion des Kohlenoxyds hoher und niedriger Temperatur**

Die Verfasser arbeiteten eine Laborstudie aus, durch die versucht wird, Beziehungen zwischen den strukturellen Eigenschaften und der Tätigkeit der Katalysatoren herzustellen, die für die CO-Konversion bei hoher und niedriger Temperatur Verwendet werden.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 4, p. 217
D.K. 66.097.3.661.993

V. Gh. Vodă: **Über ein Problem der statistischen Methodologie in der Chemie**

Der Verfasser erörtert die Überprüfungsweise der Gültigkeit von Versuchsdaten, die durch chemische Analysen ermittelt wurden. In besonderer Weise wird die Gültigkeitsüberprüfung im Falle kleinvolumiger Prüfkörper besprochen.
In diesem Sinne wird der Text Masseys, begleitet von einer nummerischen Anwendung dargelegt. Es wird eine reichhaltige Bibliographie zu diesem Problem angeführt.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 4, p. 226
D.K. 519.2:54

Al. Dimian, R. Mihail: **Modellierung chemischer Reaktoren. I. Gleichartige Modellierung**

Es werden die, beim Studium der chemischen Reaktoren hauptsächlich angetroffenen Gleichartigkeitskriterien, die Anwendungsweise, die Ergebnisse und die Grenzwerte der Masstabsmodellierung durch die Gleichartigkeitsmethoden dargelegt.
Die vollständige Gleichartigkeit führt nicht zu entsprechenden Ergebnissen, während durch die teilweise Gleichartigkeit nützliche Beziehungen zwischen Modell und Prototyp hergestellt werden können.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 4, p. 229
D.K. 66.023.001.57

G. C. Suciu, M. Pătraşcu: **Einige hydrodynamischen Kennzeichen der „Brunnen-Schicht"**

Die Arbeit umfasst die Versuchsdaten in bezug auf einige hydrodynamischen Kennzeichen der "Brunnen Schicht", die in einer Kolonne mit einem Durchmesser von 80mm, durch Verwendung dreier Partikeltypen und dreier Werte des Verhältnisses Öffnungsdurchmesser — Kolonnendurchmesser erzielt wurde.
Es wurde der Druckabfall und die Mindestgeschwindigkeit der Beibehaltung der "Brunnen-Schicht" im Verhältnis zu den geometrischen Kennzeichen des Systems Vorrichtung- Partikel und den physikalischen Eigenschaften der Partikel verfolgt.
Die Verfasser werten qualitativ einige der Versuchsergebnisse aus und vergleichen einige der ermittelten Parameter mit jenen, die auf Grund der, in der Fachliteratur angegebenen Relationen berechnet wurden,

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 4, p. 235
D.K. 66.096:531.5

T. Tănăsescu, V. Istodor: **Erwägungen in bezug auf die Berechnung und den wirksamen Einsatz der Fliehkraftentstauber**

Der häufige Einsatz der Wirbler in Anlagen zur Abscheidung des industriellen Staubs aus Gasen setzt eine genaue Berechnung, Auswahl und Bemessung dieser Anlagen voraus, um einen hohen Entstaubungsgrad zu erreichen.
Es werden eine Reihe von Aspekten des Einsatzes der Fliehkraftentstauber beleuchtet und auf Grund von Forschungen und Testungen an den im Betrieb befindlichen Anlagen des Landes eine, in der Praxis bewährte Berechnungsmethode vorgeschlagen.
Die Verfasser ziehen einige allgemeine Schlussfolgerungen in bezug auf die Auswahl, den Einsatz und den Betrieb der Fliehkraftentstauber im Hinblick auf deren maximale Nutzung.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 4, p. 240
D.K. 621.928.37

SOMMAIRE

C. CONSTANTINESCU, N. PINCAS

L'exacte determination et l'utilisation meilleure de capacités de production point de depart de l'efficacite 197

N. POPOVICI, A. PÎRŞCOVEANU APOSTOLIDE TH. CIOBANU

Engrais phosphatés et engrais composés. III. Engrais complexes—analyse technico-economique comparatives..... 201

I. DRIMUŞ, A. LUPU

Substances tensioactives à base d'amines grasses polyétoxylées 213

I. VARTOLOMEI, L. CIOBANU, I. BRAŞOVEANU, I. MELCHIAN

L'influence du mode de préparation sur l'activité des catalyseurs pour la conversion de l'oxyde de carbone à haute et basse température 217

S. SASU, D. COSTACHE

L'étude cinético-analytique de la réaction Bordeaux R — K BrO_3 — V^{5+} .. 223

V. GH. VODĂ

Au sujet d'un problème de méthodologie statistique en chimie..... 226

AL. DIMIAN, R. MIHAIL

Le modelage des réacteurs chimiques I. Modèles similaires 229

G. C. SUCIU, M. PĂTRAŞCU

Certaines caractéristiques hydrodynamiques de la „couche fontaine". II.. 235

T. TĂNĂSESCU, V. ISTODOR

Considérations sur le calcul et l'utilisation efficace des cyclones..... 240

A. D. PETRESCU

Histoire de la Chimie. Nicolae Iorga, historien de la chimie roumaine.. 246

N. Popovici, A. Pîrşcoveanu-Apostolide, Th. Ciobanu : **Engrais phosphatés et engrais composés (III). Engrais complexes — analyse technico-économique comparative**

Les conditions optimums pour la production des engrais composés peuvent différer d'un pays à l'autre et celà, en premier lieu, en fonction des disponibilités de matières premières sulfureuses et de celles qui se trouvent à la base de l'industrie de l'azote, ainsi que du prix auquel on peut obtenir l'acide sulfurique ou l'ammoniac. On met en évidence de façon comparative les aspects économiques liés à la technologie de fabrication des engrais composés — basée sur l'attaque à l'acide sulfurique ou l'attaque à acide azotique — parallèlement aux aspects relatifs au degré de flexibilité d'une usine intégrée. On fait ressortir aussi les avantages de la reconversion de certaines usines produisant actuellement de l'azotate d'ammonium ou du nitrocalcaire, vers la production d'engrais N P K, par l'utilisation du deuxième rôle de l'acide azotique, à savoir celui d'agent chimique de décomposition des phosphates naturels.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 4, p. 201
C.D. 631.85:631.89

I. Drimuş, A. Lupu : **Substances tensioactives à base d'amines grasses polyétoxylées**

Après avoir décrit quelques aspects liés à la synthèse des substances tensioactives à base d'amines grasses polyétoxylées, les auteurs font ressortir les avantages de l'utilisation de celles-ci dans différents domaines des industries: chimique, textile, transformation des produits pétroliers, vernis et teintures, minière, des routes etc. Outre les propriétés tensioactives qui se trouvent à la base de leur utilisation, on fait des références aux matières premières nécessaires, ainsi qu'aux installations de synthèse des produits de polyétoxilation à base d'amines grasses. Le problème de la synthèse de ces produits est important aussi pour notre pays, car disposant des matières premières et des installations où elles pourraient être fabriquées il serait possible d'obtenir d'importantes économies de devises.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 4, p. 213
C.D. 661.185

I. Vartolomei, L. Ciobanu, I. Braşoveanu, L. Melchian : **L'influence du mode de préparation sur l'activité des catalyseurs pour la conversion de l'oxyde de carbone à haute et basse température**

Les auteurs ont élaboré une étude de laboratoire par laquelle ils essayent d'établir certaines relations entre les propriétés structurales et l'activité des catalyseurs utilisés dans le processus de conversion du CO à haute et basse température.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 4, p. 217
C.D. 66.097.3:661.993

V. Gh. Vodă : **Au sujet d'un problème de méthodologie statistique en chimie**

On présente quelques considérations sur la vérification de la normalité des données expérimentales provenues des analyses chimiques. On insiste particulièrement sur la vérification de la normalité dans le cas des échantillons de faible volume. En ce sens, on présente le texte de Massey accompagné d'une application numérique. Une ample bibliographie consacrée à ce problème est incluse.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 4, p. 226
C.D. 519.2:54

Al. Dimian, R. Mihail : **Le modelage des réacteurs chimiques. I. Modèles similaires**

On présente les principaux critères de similitude rencontrés dans l'étude des réacteurs chimiques, le mode d'application, les résultats et les limites du modelage à l'échelle par les méthodes de la similitude. La similitude totale n'aboutit pas à des résultats acceptables, tandis que par la similitude partielle on peut obtenir des relations utiles entre le modèle et le prototype.

Rev Chim, **23**, 1972, nr. 4, p. 229
C.D. 66.023.001.57

G. C. Suciu, M. Pătraşcu : **Certaines caractéristiques hydrodynamiques de la „couche fontaine"**

Les données expérimentales obtenues en ce qui concerne certaines caractéristiques hydrodynamiques de la couche fontaine, réalisée dans une colonne au diamètre de 80 mm, en utilisant trois types de particules et trois valeurs du rapport diamètre orifice-diamètre colonne sont présentées.
On a suivi la chute de pression et la vitesse minimum de maintien de la couche fontaine, en fonction des particularités géométriques du système appareil-particules et des propriétés physiques de particules. L'article comprend quelques interprétations qualitatives des résultats expérimentaux et des comparaisons de certains paramètres déterminés avec ceux calculés sur la base des relations de la littérature.

Rev. Chim, **23**, 1972, nr. 4, p. 235
C.D. 66.096:532.5

T. Tănăsescu, V. Istodor : **Considérations sur le calcul et l'utilisation efficace des cyclones**

L'utilisation fréquente des cyclones dans les installations de séparation de la poussière industrielle des gaz fait que le problème du calcul, du choix ou des dimensions de ceux-ci représente un point important dans la réalisation de rendements élevés de rétention. L'article passe en revue une série d'aspects actuels de l'utilisation des cyclones et propose, à la lumière de recherches et déterminations effectuées dans les installations en fonction du pays, une méthode de calcul vérifiée dans la practique.
De plus, les auteurs, fondés sur des résultats expérimentaux, parviennent à quelques conclusions générales sur le choix, l'utilisation et l'exploitation des cyclones, en vue d'obtenir des résultats maximums en ce qui concerne l'efficacité de ceux-ci.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 4, p. 240
C.D. 621.928.37

C. Constantinescu și N. Pincas

DETERMINAREA CORECTĂ ȘI MAI BUNA FOLOSIRE A CAPACITĂȚILOR DE PRODUCȚIE — PREMISA EFICIENȚEI

Lucrările recentei Conferințe pe țară a cadrelor de conducere din întreprinderi și centrale industriale și de construcții — discuțiile purtate în plenul conferinței, cît și cele care au avut loc în cadrul comisiilor pe ramuri și subramuri — au avut darul de a releva aspectele cele mai importante ale experienței dobîndite în îndeplinirea și aplicarea măsurilor privind perfecționarea organizării și conducerii economiei. Totodată, soluțiile propuse pentru înlăturarea neajunsurilor constatate, măsurile adoptate în vederea perfecționării activității industriale vor duce nemijlocit la creșterea eficienței activității întregii economii naționale.

Chimiei, ca ramură de bază a industriei, îi revin sarcini deosebit de importante, concretizate în planul cincinal și în planurile anuale, în a căror realizare sînt angajate considerabile forțe umane și materiale.

Capacitățile noi puse în funcțiune în anii din urmă, reprezentînd ultimele cuceriri ale științei și tehnicii, lucrările de modernizare desfășurate aproape în toate întreprinderile din industria chimică au creat o puternică bază tehnico-materială care să permită obținerea unor cantități sporite de produse, competitive și cu parametri de calitate ridicați.

Faptul că, în prezent, volumul producției globale industriale este mai mare de peste 9 ori comparativ cu cel de la începutul deceniului trecut și de 92 ori față de anul 1938, că producția unor produse de bază a crescut de cîteva ori și — în sfîrșit — faptul că însăși structura producției s-a diversificat substanțial prin asimilarea în fabricație a unor noi produse și sortimente (exemplu: fibre și fire chimice, prelucrarea materialelor plastice, polietilenă, polistiren, îngrășăminte chimice complexe, cauciuc sintetic, antidăunători etc.) dovedesc potențialul puternic de care dispune în prezent chimia românească.

Paralel cu dezvoltarea ascendentă a acestei ramuri, prin crearea unor noi capacități de producție ca urmare a promovării cu fermitate a politicii de industrializare socialistă a țării — pentru care și în actualul cincinal industriei chimice i s-au alocat fonduri de investiții deosebit de mari —, folosirea deplină a capacităților existente constituie o necesitate de prim ordin, de care muncitorii, tehnicienii, inginerii, întreg personalul de execuție și conducere din unitățile productive ale industriei chimice este perfect conștient.

„În primul rînd consider că una din sarcinile cele mai importante ce revin ministerelor, centralelor și întreprinderilor, tuturor oamenilor muncii din industrie, este de a se acționa cu toată energia pentru folosirea completă a tuturor capacităților de producție" arăta secretarul general al partidului, tov. Nicolae Ceaușescu, la încheierea lucrărilor conferinței pe țară a cadrelor de conducere din întreprinderi și centrale industriale și de construcții.

Din lucrările de evaluare a capacităților de producție, a rezultat că potențialul productiv din cadrul Ministerului Industriei Chimice a fost utilizat în proporție de 82,8% în anul 1970 și s-a prevăzut o folosire de 89,9% pentru anul 1971.

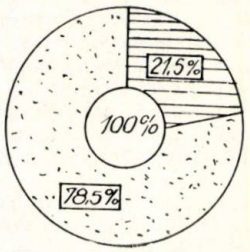
Principalele surse ale folosirii incomplete a capacităților existente se grupează pe cîteva cauze majore, printre care se remarcă cele privitoare la realizarea parametrilor proiectați ai noilor obiective date în funcțiune, existența unor locuri înguste între verigile de producție, întreruperi în funcționarea unor utilaje sau agregate, precum și alte cauze depinzînd de lipsuri în domeniul organizării producției și a muncii etc.

Desigur că, analiza profundă a fiecărei cauze în parte care duce la nefolosirea completă a capacităților de producție existente, constituie tot atîtea căi pentru valorificarea importantelor rezerve potențiale de care dispun întreprinderile productive din industria chimică.

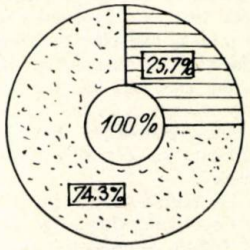
Mărimea rezervelor potențiale de producție depinde în mare măsură de ponderea grupelor de capacități care generează rezervele respective (graficele A și B).

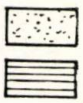
Capacități de producție

Graficul A
1970



Graficul B
1971





Capacități cu producția proiectată realizată

Capacități cu producția proiectată în curs de realizare

Din aceste grafice, se remarcă faptul că peste 20% în anul 1970 și mai mult de un sfert din potențialul productiv existent la nivelul anului 1971, reprezintă capacități noi, ceea ce reflectă ritmul ridicat al investițiilor ce se realizează an de an în industria chimică. Anul 1971 — care a înregistrat o creștere a capacităților de producție pe întregul minister de 9% față de anul precedent — indică și o îmbunătățire a gradului în care sînt folosite capacitățile cu producția proiectată în curs de realizare (tabela 1).

Tabela 1

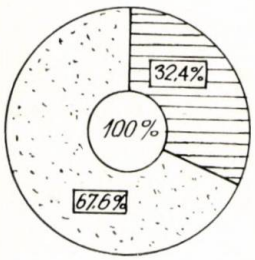
	Gradul de folosire, %	
	1970	1971
Total capacități de producție	82,8	89,9
din care:		
— cu producția proiectată în curs de realizare	72,1	87,5

Corespunzător categoriilor de capacități arătate, rezervele potențiale de producție pentru anii 1970 și 1971 sînt prezentate în graficele C și D.

Rezerve potențiale de producție

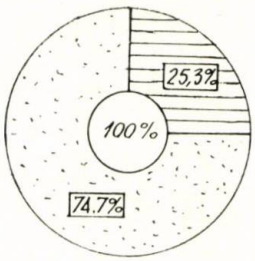
Graficul C

1970



Graficul D

1971



Rezerve potențiale identificate la capacități cu producția proiectată realizată.

Rezerve potențiale identificate la capacități cu producția proiectată în curs de realizare.

Întrucît la capacitățile de producție noi volumul de producție proiectat se realizează treptat la termenele prevăzute în graficele aprobate, acestea au fost înscrise în evidență cu capacitatea nominală din documentația tehnică legal aprobată.

Realizarea producției proiectate la termenele prevăzute în grafice este o sarcină deosebit de importantă și de mare răspundere. Nerealizarea volumelor de producție la termenele stabilite, provoacă pierderi irecuperabile, concretizate prin dezechilibrarea balanțelor materiale, nefolosirea integrală a capacităților de producție, creșterea cheltuielilor materiale și reducerea beneficiilor, întîrzieri în respectarea obligațiilor asumate la export etc. De aceea, secretarul general al partidului tov. N. Ceaușescu — vorbind la încheierea Conferinței pe țară a cadrelor de conducere din întreprinderi și centrale industriale și de construcții despre sarcinile ce revin întreprinderilor care nu lucrează la parametrii proiectați — arăta că este necesar „. . . să se ia măsuri tehnice și organizatorice energice pentru ca fiecare întreprindere, fiecare unitate de producție să-și realizeze integral sarcinile pentru care a fost creată".

De regulă, perioada de timp din momentul punerii în funcțiune a obiectivelor noi și pînă la atingerea producției proiectate, nu trebuie să depășească un an. Această situație uneori se prelungește în cazul cînd nu au fost asigurate condițiile necesare pentru realizarea producției proiectate în cadrul termenului stabilit prin graficul de realizare a parametrilor.

Dat fiind faptul că punerile în funcțiune sînt precedate de o serie de probe uzuale, inclusiv cele tehnologice în regim normal de lucru, timpul acordat pentru atingerea parametrilor trebuie să fie scurtat la minim, pentru ca fondurile fixe respective să asigure un înalt grad de eficiență după punerea lor în funcțiune.

O acțiune cu efect deosebit de favorabil ce se impune atenției, o constituie devansarea termenelor prevăzute pentru realizarea nivelelor de producție proiectate și integrarea cît mai rapidă a capacităților respective în circuitul economic.

În ce privește instalațiile sau utilajele în funcțiune de mai mulți ani cu parametrii de producție realizați, stabilirea mărimii capacităților de producție s-a făcut prin calcule, pe baza unor instrucțiuni specifice elaborate de Ministerul Industriei Chimice, ținînd seama de cele mai bune rezultate obținute în producție de utilajele și instalațiile respective.

Determinarea capacității prin calcule pentru aceste categorii de instalații și utilaje funcționînd în regim normal de lucru — pe baza realizărilor optime — este justificată dacă avem în vedere caracterul dinamic al mărimii potențialului productiv, ca urmare a perfecționării continue a tehnologiilor de fabricație, modernizării utilajelor, îmbunătățirii organizării producției și muncii.

Elementele definitorii ale noțiunii de capacitate de producție, așa cum au fost înscrise în normativele elaborate de Comitetul de Stat al Planificării și Direcția Centrală de Statistică în anul 1970, au reușit să clarifice o seamă întreagă de probleme legate de modul de determinare corectă a mărimii capacităților de producție, obținîndu-se astfel date mai concludente pentru fundamentarea planurilor anuale de producție, precum și pentru analiza necesității dezvoltării unor obiective sau pentru creări de capacități noi de producție.

Astfel, după unele păreri, capacitatea de producție este definită prin mărimea producției efectiv realizate, ceea ce desigur, excluzînd posibilitatea evidențierii oricăror rezerve, care ar putea duce la majorarea producției pe seama utilizării extensive și intensive a fondurilor fixe în funcțiune.

Există, la unii economiști, tendința de a pune semnul egalității între capacitatea de producție a unei instalații, secții sau întreprinderi în ansamblu, și producția obținută la nivelul unui anumit loc îngust. Stabilirea capacității în funcție de potențialul locului îngust suferă prin aceea că în asemenea situații nu se poate determina existența și mărimea locurilor înguste care se localizează de cele mai multe ori, fie la nivelul unui utilaj de o importanță secundară în cadrul fluxului tehnologic, a transportului interior sau chiar a spațiilor de manipulare și înmagazinare a semifabricatelor. Stabilirea mărimii locurilor înguste în mod corect, analiza aprofundată, multilaterală a cauzelor care au generat locurile înguste respective, precum și precizarea căilor care prezintă o eficiență maximă pentru înlăturarea acestora, va duce nemijlocit la valorificarea unor importante rezerve interne, la creșterea potențialului productiv cu eforturi materiale minime.

O altă variantă are în vedere promovarea elementului static, respectiv a capacităților fixe, stabilite odată pentru totdeauna, fie prin parametrii proiectați, fie prin cei precizați în fișele tehnice de către întreprinderea constructoare.

Abordînd problema din acest punct de vedere, înseamnă — de fapt — a nega aportul experienței și al potențialului uman în perfecționarea continuă a tehnologiilor de fabricație, în permanenta căutare și găsire a noi metode pentru sporirea productivității utilajelor, înseamnă a nega însăși realitățile vieții care ne demonstrează — și nu în puține situații — posibilitatea obținerii, după o perioadă relativ scurtă de la atingerea indicatorilor din documentație, a unor volume de producție superioare capacităților proiectate.

Eliminînd factorii care conferă noțiunii de capacitate caracterul ei dinamic, înseamnă de fapt a nemulțumi cu ceea ce obținem de la mașini și instalații la un moment dat, respectiv a se renunța la cercetarea și promovarea unor căi noi de sporire a producției și productivității muncii și să admitem cheltuirea unor fonduri importante pentru noi investiții, în domenii în care mai există încă suficiente rezerve de producție, nefolosite.

În completarea tabloului de mai sus privind unele idei în circulație referitoare la ceea ce trebuie să înțelegem prin această categorie economică, capacitatea de producție, ar mai fi de arătat — fără ca prin aceasta să avem pretenția că am epuizat toate modurile de interpretare — și afirmațiile unor cadre de specialiști care vor să argumenteze „științific", precum că utilizează capacitatea de producție în proporție de 105%. Afirmația ar putea fi convingătoare dacă ar putea fi însoțită de demonstrația că într-un vas de 1 litru — pentru lichide — se pot introduce 1,050 l.

Pentru a valorifica experiența întreprinderilor și colectivelor care au acordat atenția cuvenită perfecționării permanente a proceselor de fabricație și metodelor de muncă avansate, conceptul de capacitate a unei unități productive a fost definit ca „producția maximă ce poate fi obținută într-o perioadă dată, pentru o anumită structură și calitate a producției, în condițiile folosirii depline — intensive și extensive — a fondurilor fixe productive, potrivit celui mai eficient regim de lucru și de organizare rațională a producției și a muncii"*.

Interpretarea în acest mod a capacității de producție, pe lîngă faptul că asigură o concepție unitară acțiunii de determinare a potențialului productiv, evidențiază totodată principalii factori care o determină. Se evită în acest fel confundarea mărimii capacității cu cea a volumului producției realizate sau planificate.

Este cunoscut faptul că pentru realizarea unui anumit produs concură unul sau mai multe utilaje sau linii de fabricație, respectiv suprafețe de producție.

În cazul produselor la realizarea cărora concură mai multe utilaje sau verigi de producție, fiecare îndeplinind una sau mai multe operații distincte, au fost stabilite acele utilaje a căror poziție în cadrul liniei sau procesului de fabricație este hotărîtoare sau are cea mai ridicată valoare de înlocuire numite verigi conducătoare. Pe baza caracteristicilor tehnico-

* Din „Normativele pentru determinarea și folosirea capacităților de producție. . ." elaborate de C.S.P. — D.C.S., 1970.

productive ale acestor verigi conducătoare s-a stabilit mărimea capacității de producție.

De exemplu, în industria chimică au fost stabilite drept verigi conducătoare soba de sinteză pentru amoniac, soba de contact pentru acid sulfuric, neutralizatorul pentru azotatul de amoniu, reactorul de oximare pentru coprolactama, linia de polimerizare pentru cauciuc sintetic etc.

În forma sa cea mai generală, capacitatea de producție (C) în industria chimică a fost determinată ca produs al factorilor de influență cei mai principali, și anume: mărimea dimensiunii caracteristice a verigii conducătoare (K), indicatorul de utilizare intensivă (I) și fondul de timp disponibil anual (T_d):

$$C = K \cdot I \cdot T_d$$

Această formulă s-a dovedit potrivită pentru produse ca metanol, butanol și octanol prin axosinteză, fenol prin sulfurare și alte produse care se realizează prin folosirea unor tehnologii asemănătoare.

Corespunzător caracteristicilor constructive ale utilajelor și instalațiilor, formulele de calcul ale capacităților de producție au fost particularizate pe produse și tipuri de tehnologii.

Astfel, pentru instalațiile prevăzute cu mai multe utilaje — identice din punct de vedere constructiv și al productivității (exemplu: celule, reactoare, coloane, filtre etc.) — prin care sînt debitate produsele fabricate, în formula capacității de calcul s-a introdus un factor nou „N", relația devenind:

$$C = N \cdot K \cdot I \cdot T_d$$

în care „N" are semnificația, de exemplu pentru uree (100% N_2): numărul coloanelor de sinteză; pentru benzen: numărul reactoarelor de dezalchizare a toluenului; pentru acid sulfuric: numărul sobelor de contact; pentru sodă caustică prin caustificare: numărul tobelor de caustificare etc.

Este de remarcat faptul că această relație își găsește cea mai largă aplicabilitate în industria chimică, așa cum de altfel s-a constatat ca urmare a experienței acumulate cu prilejul evaluării capacităților de producție la nivelul unităților productive.

În situația cînd veriga conducătoare este formată din mai multe utilaje identice, fabricînd un singur produs, formula de mai sus devine:

$$C = N \cdot I \cdot T_d$$

Această formulă a fost utilizată pentru stabilirea capacității la anvelope ATA (în care N — numărul preselor identice sau autoclavelor de vulcanizare), la oxigen (N — numărul blocurilor de lichefiere și separare) etc.

În situațiile în care determinarea capacității se face și în funcție de consumurile specifice, formula de calcul utilizată poate fi:

$$C = K \cdot N \cdot I \cdot T_d \frac{1}{C_s}$$

în care:

C_s este consumul specific (exemplu: pentru produsul „vitamina C":

$$C_s = \frac{\text{kg hidrat}}{\text{kg vitamina C}},$$

sau pentru „fenol" din izopropilbenzen:

$$C_s = \frac{\text{kg hidroperoxid de cumen}}{\text{kg fenol}}.$$

Pentru unele produse — în special cele din industria fibrelor și firelor chimice — capacitatea de producție s-a calculat cu ajutorul formulei:

$$C = N \cdot n \cdot I \cdot T_d$$

în care:

N este numărul grinzilor de filare, pentru celofibra B și L; numărul de linii, pentru fire textile poliesterice și fire tehnice poliesterice; numărul mașinilor de filat, pentru celofibră B, L și rețele cord viscoză etc.;

n — numărul de filiere pe linia sau grinda de filare, pentru fibre melana, fibre poliesterice B și L, fire textile și tehnice poliesterice; numărul posturilor de filaj pe mașină, pentru celofibră, rețele cord și fire mătase viscoză etc.

Ținînd seama de specificul producției de sodă caustică electrolitică, pentru celula de electroliză a saramurii purificate, s-a adoptat formula:

$$C = N \cdot K \cdot I \cdot T_d \cdot KA$$

în care:

N este numărul celulelor de electroliză;

KA — amperajul mediu realizat (intensitatea curentului, A).

De asemenea, determinarea capacității la cuptorul electric pentru topirea și reacția varului cu cocs, care constituie utilajul conducător pentru fabricarea carbidului, s-a făcut aplicînd relația:

$$C = K_1 \cdot K_2 \cdot I \cdot T_d$$

în care:

K_1 este volumul cuvei unui cuptor, m^3;

K_2 — puterea activă a unui cuptor, MW.

Pentru procesele de producție complexe, în care veriga de producție conducătoare este formată din mai multe mașini și utilaje care participă la realizarea mai multor produse, diferite din punct de vedere dimensional, capacitatea se obține cu ajutorul relației:

$$C = P_b \frac{\sum_{i=1}^{n} m_{ib} \cdot T_{db}}{\sum_{i=1}^{n} m_{ib} \cdot T_{eb}}$$

în care:

P_b este producția realizată în anul de bază;

$m_{ib} \cdot T_{db}$ — fondul de timp disponibil, în anul de bază, mașini — ore;

$m_{ib} \cdot T_{eb}$ — fondul de timp efectiv, în anul de bază, mașini — ore;

i — $1 \ldots n$ — număr de mașini luate în calcul.

Această formulă are aplicabilitate pentru stabilirea capacităților de producție la produse extruse și injectate din materiale plastice, folii extruse din polietilenă, granule PVC etc.

În sfîrșit, la procesele de fabricație specifice instalațiilor de distilare primară a țițeiului, cracarea catalitică, hidrofinarea petrolului și motorinei, precum și pentru produsele: bitum de petrol, lacuri și vopsele, acetilenă din carbid, s-a folosit formula:

$$C = q \cdot T_d$$

q este producția orară maximă realizată pe o perioadă determinată de timp.

Un alt factor de influență în determinarea capacităților de producție îl constituie fondul de timp nominal, stabilit unitar pentru toate întreprinderile care fabrică același produs, în funcție de caracterul procesului de fabricație. Astfel, pentru produsele care se realizează pe instalații cu activitate continuă (fără întreruperi), timpul nominal este la nivelul fondului de timp calendaristic, iar în cazul mașinilor și utilajelor cu activitate intermitentă, timpul nominal corespunde la 308 zile/an (respectiv fondul de timp calendaristic minus duminicile și sărbătorile legale).

Întrucît din însăși definirea noțiunii de capacitate rezultă că la dimensionarea acesteia va fi avute în vedere maximizarea elementelor care concură la stabilirea mărimii acesteia, precum și o bună organizare a producției și muncii, nu apare rațional ca fondul de timp nominal să fie diminuat pe seama unor cauze, ca: opriri accidentale, deficiențe în ceea ce privește organizarea producției și muncii, lipsa unor piese de schimb, lipsă de personal calificat, neajunsuri în aprovizionare etc.

Fondul de timp disponibil, avut în vedere la determinarea capacităților de producție, se determină din timpul nominal din care se scot numai timpii afectați reparațiilor planificate și opririlor tehnologice, necesare desfășurării normale a procesului de producție.

În întreprinderile din cadrul Ministerului Industriei Chimice se remarcă existența unor importante rezerve de natură extensivă în ce privește și folosirea mașinilor unelte. Recrutarea și calificarea corespunzătoare a forței de muncă în vederea

generalizării schimbului II și extinderii celui de al treilea schimb, va asigura creșterea indicelui de utilizare a fondului de timp și în această ramură a industriei.

Dacă în ceea ce privește utilizarea extensivă a mașinilor și utilajelor aceasta are un caracter limitat, nu același lucru este valabil și pentru utilizarea intensivă. Indicatorul care exprimă folosirea intensivă a instalațiilor și utilajelor constituie unul din factorii cei mai importanți care conferă noțiunii de capacitate, un caracter dinamic ascendent. Introducerea unor tehnologii de fabricație mai perfecționate, organizarea științifică a producției și muncii, ridicarea calificării și experienței profesionale a cadrelor de muncitori și specialiști, întărirea disciplinei în muncă, influențează direct — și în mod pozitiv — asupra mărimii indicatorului de utilizare intensivă a mașinilor și utilajelor.

An de an — ca urmare a îmbunătățirii organizării producției și muncii, traducerii în practică a planurilor de măsuri elaborate de întreprinderile industriei chimice — crește mărimea indicatorilor de utilizare intensivă, se îmbunătățește folosirea capacităților de producție. Acordarea atenției cuvenite modului cum sînt folosite utilajele și instalațiile din punct de vedere intensiv, este răsplătită prin identificarea unor noi căi care conduc în mod eficient la sporirea volumului producției.

Pentru calculul capacității de producție în unitățile productive din industria chimică, au fost adoptați indicatorii de utilizare intensivă ai utilajelor și instalațiilor — stabiliți pe baza realizărilor din evidența operativă a întreprinderilor și care exprimă cele mai bune realizări obținute într-o perioadă stabilită de timp.

Caracterul de înaltă mecanizare și automatizare a proceselor de fabricație specifice chimiei a determinat ca perioadele de timp stabilite — în general — să fie de pînă la o lună, din cadrul anului de bază (de exemplu: la instalațiile pentru producerea acidului sulfuric, sodei caustice prin caustificare, metanolului, fibrelor și firelor sintetice etc.).

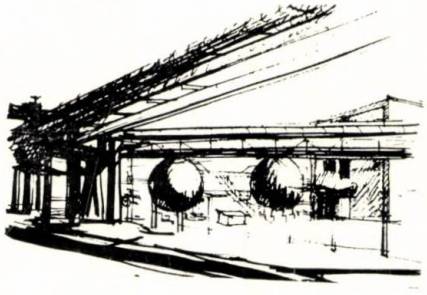
Pentru unele din instalațiile unde volumul producției este influențat de variațiile de temperatură sezonale — exemplu: carbonatul de sodiu brut, amoniacul etc. — duratele de timp fixate au avut în vedere și aceste particularități, astfel încît perioadele stabilite să fie mai mari — exemplu: două luni — selectate din fiecare sezon (o lună din perioada caldă și o lună din cea rece — indicatorul reprezentînd media celor două luni).

★

Justa dimensionare a capacităților de producție este o muncă de răspundere majoră, cu serioase implicații în elaborarea și fundamentarea planurilor de producție și investiții. De modul cum este organizată această acțiune de către unitățile productive — care dețin toate elementele necesare stabilirii capacităților de producție — de sprijinul acordat din partea centralelor industriale și ministerului depind rezultatele care vor fi obținute.

Desigur că stabilirea capacităților de producție nu este un scop în sine, ci numai o cale pentru precizarea cît mai exactă a potențialului productiv de care dispune fiecare întreprindere în parte și pe centrale sau minister în ansamblu. O dată cunoscut acest potențial, precum și rezervele de producție, abia atunci este necesar să înceapă să se desfășoare o activitate intensă pentru folosirea cît mai deplină și eficientă a capacităților de producție, a rezervelor identificate.

Sarcina noastră este să dăm viață indicațiilor secretarului general al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu, care la Conferința pe țară a cadrelor de conducere din întreprinderi și centrale industriale și de construcții, arată că «colectivul fiecărei întreprinderi trebuie să acționeze cu toată fermitatea pentru folosirea completă a capacităților de producție sub lozinca: *„Nici o mașină și nici un utilaj sub randamentul planificat, nici un minut nelucrat"*».



N. Popovici, A. Pîrşcoveanu-Apostolide şi Th. Ciobanu

ÎNGRĂŞĂMINTE CU FOSFOR ŞI ÎNGRĂŞĂMINTE COMPUSE *

III. Îngrăşăminte complexe, analiză tehnico-economică comparativă

Aşa cum s-a arătat în primul articol din această serie, eficienţa îngrăşămintelor chimice poate fi reprezentată printr-o relaţie matematică, ce leagă între ele cele trei mari sectoare — de producţie, desfacere şi consum — antrenate în acţiunea ce are ca unic scop: obţinerea unui plus de producţie agricolă, în condiţii cît mai economice:

$$\Sigma c = Cp + Cd + Cc < Vpa \qquad (1)$$

în care:

Σc	reprezintă	suma costurilor;
Cp	—	costurile de producţie;
Cd	—	costurile de desfacere;
Cc	—	costurile la consumatorul agricol;
Vpa	—	valoarea plusului de producţie agricolă, realizată pe seama folosirii îngrăşămintelor.

Relaţia (1) — deosebit de generală — este acceptată principial de toţi cei ce se ocupă de eficienţa economică a îngrăşămintelor, în general, şi a celor complexe în special, elementele de cost fiind analizate sub diverse aspecte. Aşa, de exemplu, în costurile de producţie (Cp) în cazul îngrăşămintelor ce conţin şi fosfor, se dă o atenţie deosebită calităţii rocii fosfatice şi a sursei de aprovizionare, precum şi preţului la care se realizează agentul de desagregare; în costurile de desfacere (Cd), distanţei şi modului de organizare a transportului pînă la consumator; în costurile la consumatorul agricol (Cc) atenţia se axează pe condiţiile în care se realizează producţia agricolă, ca şi pe nivelul tehnic şi de dotare a acestuia.

Pe baza relaţiei (1), s-a depus în ultimele decenii şi se depune în continuare o activitate multilaterală şi susţinută pentru obţinerea unui preţ de cost cît mai scăzut al elementelor nutritive — azot, fosfor, potasiu — încorporate în sol şi care participă în mod substanţial la realizarea unui plus de producţie agricolă.

Fabricarea îngrăşămintelor complexe constituie un exemplu deosebit al acestei activităţi, pentru că îmbină mai multe elemente ce concură la reducerea preţului de cost al substanţei nutritive. Dintre caracteristicile proprii îngrăşămintelor complexe, concentraţia ridicată în substanţă activă şi prezenţa concomitentă a mai multor elemente nutritive au ca efect imediat o reducere a costurilor atît în sectorul de desfacere cît, mai ales, în operaţiile desfăşurate de consumatorul agricol. Alături de acestea, reducerea costurilor în sectorul de producţie are o importanţă deosebită, iar avalanşa de procedee tehnologice concepute şi cercetate pentru fabricarea îngrăşămintelor complexe o dovedeşte cu prisosinţă.

Delimitînd preocuparea pentru reducerea preţului de cost al elementului nutritiv încorporat în sol numai în sectorul de producţie a îngrăşămintelor complexe, se obţine incontestabil o delimitare a factorilor ce influenţează nivelul acestora. Tema ca atare rămîne încă destul de complexă, pentru că ea se desfăşoară pe o multitudine de coordonate, de la materii prime — calitate, preţ — pînă la efortul de investiţii şi costurile de fabricaţie, sau pînă la stabilitatea fizico-chimică a sortimentelor ternare, care, în ultimă analiză, determină condiţiile — şi respectiv costurile — de depozitare şi transport.

Din multitudinea de probleme ridicate de fabricarea îngrăşămintelor complexe, apreciem că problema „agentului de descompunere" a rocilor fosfatice ocupă un loc important. În primul articol al acestei serii s-au evidenţiat unele aspecte legate de această problemă, ca, de exemplu, posibilitatea de a folosi — ca „agent de descompunere" — acidul azotic în locul acidului sulfuric, tendinţă determinată, în special, de faptul că ionul sulfat are numai rolul de agent chimic de dezagregare. La aceasta se adaugă şi instabilitatea economică a procedeelor bazate pe atacul cu acid sulfuric, determinată de preţul de revenire al acestuia, dependent şi el de preţul de achiziţie al materiei prime — sulf sau pirite — ce a suferit în decursul anilor oscilaţii importante în tranzacţiile comerciale de pe piaţa mondială.

Ţinînd seama de baza de materii prime din ţara noastră — caracterizată, pe de o parte, prin existenţa zăcămintelor de gaz metan de calitate, care permit fabricarea acidului azotic în condiţii economice, iar pe de altă parte, prin disponibilul limitat de materii prime cu sulf existente în forme care determină fabricarea acidului sulfuric în condiţii mai puţin economice se apreciază că problema „agentului de descompunere" în economia industriei noastre de îngrăşăminte este deosebit de importantă. Aceasta cu atît mai mult, cu cît condiţiile pedoclimatice de la noi din ţară impun folosirea cu precădere a îngrăşămintelor complexe bogate în azot, cu solubilitate ridicată a

* Primele două articole au fost publicate în: Revista de chimie nr. 10, 1969, p. 597—604 şi Revista de chimie nr. 2, 1970, p. 87—97.

P_2O_5 în apă (peste 80%). În cele ce urmează, *aspectele economice legate de procesul de producție a îngrășămintelor complexe* se vor referi la tehnologiile de fabricație bazate pe atacul rocii fosfatice cu acid azotic, în comparație cu cele bazate pe atacul rocii fosfatice cu acid sulfuric, ambele trebuind să asigure, în egală măsură, sorturile de îngrășăminte complexe cerute de agricultura din țara noastră.

Activitatea de cercetare, ca și practica industrială pun la dispoziția fabricanților de îngrășăminte complexe — pe calea literaturii de specialitate, sau a schimbului de informații — o gamă destul de mare de procedee tehnologice, bazate pe atacul cu acid sulfuric, cu acid azotic, cu acid clorhidric sau pe atacul cu amestec de acizi.

Pentru prezentarea aspectelor economice în acest articol se limitează numărul procedeelor de fabricație, luîndu-se în considerație numai procedeele reprezentative cu o largă aplicare industrială care asigură producerea unor îngrășăminte de o anumită calitate, și anume: sorturi bogate în azot și cu o solubilitate ridicată a P_2O_5 în apă (min. 80%). Plecînd de la această premiză, analiza aspectelor economice se referă la:

a) procedee bazate pe atacul rocilor fosfatice cu acid sulfuric și obținerea îngrășămintelor complexe din acid fosforic — pe linia fosfați de amoniu — azotat de amoniu (topituri) — procedee numite prescurtat „Sulfuric-Fosforic" (S-F);

b) procedee bazate pe atacul nitric în două alternative reprezentative din punctul de vedere al modului de îndepărtare a calciului din masa de reacție, și anume:

— precipitarea calciului sub forma unui produs cu solubilitate redusă — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — cu ajutorul ionului SO_4^{-2} din $(NH_4)_2SO_4$; în text, aceste procedee sînt numite prescurtat „Nitric-SO_4^{-2}" (N-S), iar în analiza comparativă, sulfatul de amoniu se presupune a fi obținut din ghipsul-deșeu supus unui proces de conversie cu CO_2 și NH_3, și care astfel se recirculă;

— separarea calciului realizată cu un exces de acid azotic, sub formă de azotat de calciu tetrahidrat printr-un proces de răcire, urmat de conversia acestuia în carbonat de calciu (deșeu), cu ajutorul unui curent de bioxid de carbon (CO_2) și amoniac; în continuare, aceste procedee sînt numite prescurtat „Nitric-răcire" (N-r).

Pentru analiza comparativă a procedeelor s-a luat ca ipoteză o unitate industrială în care să se fabrice anual 60 000 t P_2O_5, sub forma sortului 2:1:0 și a sortului 2:1:1 în cantități egale, ambele cu o solubilitate a P_2O_5 — în apă mai mare de 80%. Materia primă de bază — fosfatul natural — este caracterizat prin următoarea compoziție chimică: circa 33,5% P_2O_5; circa 2% umiditate; raport CaO/P_2O_5 aproximativ egal cu 1,5

Unitatea industrială cuprinde toate instalațiile tehnologice necesare:

— unui flux integrat, așa cum se prezintă schematic în planșele anexate, și anume:

pentru procedeul „S-F" (Sulfuric — Fosforic) figura 1;

pentru procedeul „N-S" (Nitric—SO_4^{-2}), figura 2;

pentru procedeul „N-r" (Nitric-răcire) figura 3.

În stabilirea fluxurilor de producție s-a căutat să se aducă procedeele în condiții cît mai aproape de comparabilitate, și în acest sens s-a luat în considerare:

— *integrarea* în cadrul unității industriale — pentru toate procedeele — a unei fabrici de amoniac (obținut din gaz metan și dotată cu compresoare centrifugale), ținînd seamă că pentru procedeele „Nitric-SO_4^{-2}" (N-S) și „Nitric-răcire" (N-r) este nevoie de o sursă de CO_2;

— *realizarea* în cadrul unității industriale: a instalațiilor producătoare a agentului de atac (acid sulfuric sau acid azotic); a instalației de acid fosforic pentru procedeul „Sulfuric-Fosforic" (S-F), a instalației de sulfat de amoniu pentru procedeul „Nitric-SO_4^{-2}" (N-S) și a instalației de conversie a azotatului de calciu pentru procedeul „Nitric-răcire" (N-r), ca instalații specifice tehnologiilor respective; a instalației de azotat de amonoiu sol. 92% în procedeul „Sulfuric-Fosforic" (S-F), aceasta furnizînd cea mai mare parte din elementul azot din îngrășămînt; a instalației de concentrare și granulare a nitrocalcarului 28% N_2, obținut prin conversia azotatului de calciu în procedeul „Nitric-răcire" (N-r), în scopul valorificării lui într-un produs cu o sferă mai largă de comercializare și, respectiv, bonificării lui din costurile de producție.

Se menționează că consumurile specifice care au stat la baza fluxurilor de producție prezentate în figurile 1, 2 și 3 au fost calculate de autori, ținîndu-se seamă atît de unele date tehnice publicate, cît și de experiența proprie pentru unele procedee.

★

Ținînd seamă de complexitatea factorilor ce intervin în sectorul de producție a îngrășămintelor complexe, o analiză comparativă a procedeelor de fabricație este valabilă — sub aspectul conținutului și a modului în care este abordată — pentru o anumită situație și ea poate fi însușită numai în măsura unei similitudini de situații sau în ipoteza unei adaptări la alte condiții date. Acesta este motivul pentru care autorii lucrărilor privind analiza comparativă a procedeelor de fabricație a îngrășămintelor complexe fixează inițial anumite ipoteze de calcul și acesta este motivul pentru care și în acest articol se ia în considerare o anumită situație în care are loc desfășurarea procesului de producție, după unul dintre cele trei procedee tehnologice analizate. În plus, s-a urmărit să se folosească cît mai mulți factori care să fie comuni celor trei procedee. În continuare se prezintă ipotezele luate în considerare în analiza economică comparativă.

a. Efortul de investiții și costurile de producție sînt evaluate în limita bateriei, care cuprinde, pe lîngă instalațiile tehnologice — prezentate în figurile 1, 2 și 3 — și instalațiile auxiliare legate direct de procesul de producție, și anume: sursa de apă industrială, instalația de apă recirculată, instalația de apă demineralizată, sursa termică și racordul electric.

b. Instalațiile tehnologice comune celor trei procedee au aceleași capacități, diferența constînd nu-

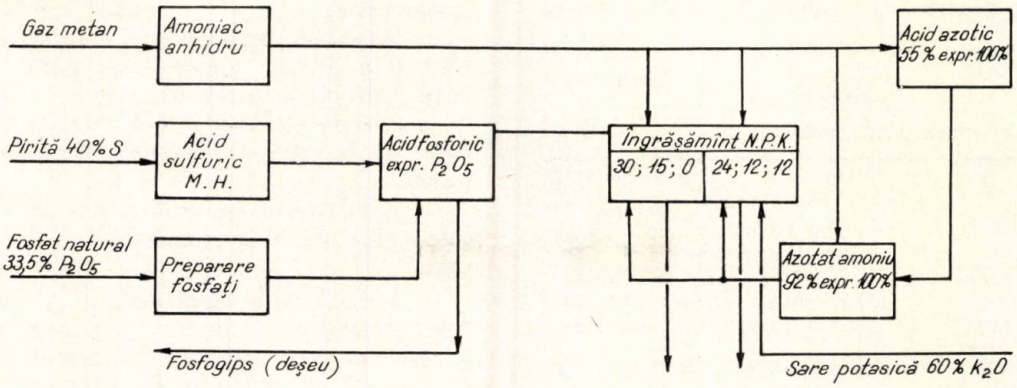
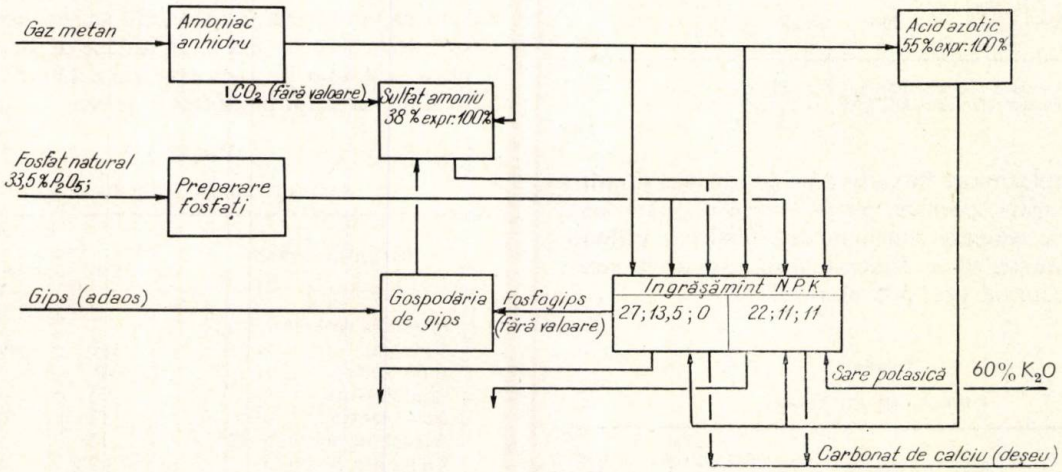


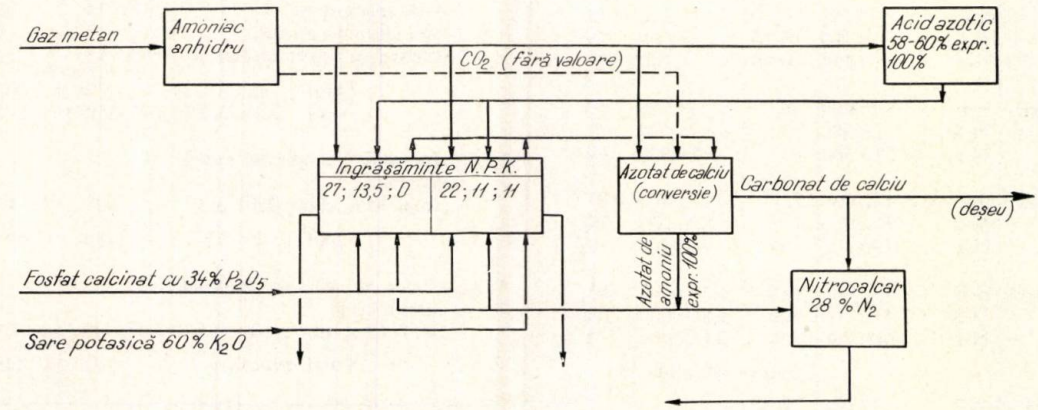
Fig. 1. Flux de producție. Procedeul „Sulfuric-Fosforic" (S-F).

Produse marfă —	Îngrășăminte N.P.K.	
	30 : 15 : 0	24 : 12 : 12
	200 000 t	250 000 t
Conține: N_2	60 000 t	60 000 t
P_2O_5	30 000 t	30 000 t
K_2O	—	30 000 t



Produse marfă —	Îngrășăminte N.P.K.	
	27; 13,5; 0	22; 11; 11.
	222 000 t	273 000
Conține: N_2	60 000 t	60 000 t
P_2O_5	30 000 t	30 000 t
K_2O	—	30 000 t

Fig. 2. Flux de producție. Procedeul „Nitric-SO_4^{-2}" (N-S).



Produse marfă — Îngrășăminte			
	27; 13,5; 0	22; 11, 11	Nitrocalcar 28%
	222 000 t	273 000 t	50 000 t
Conține: N_2	60 000 t	60 000 t	14 000 t
P_2O_5	30 000 t	30 000 t	—
K_2O	—	30 000 t	—

Fig. 3. Flux de producție. Procedeul „Nitric-răcire" (N-r).

mai în gradul de ocupare rezultat din necesitățile de producție pentru fiecare procedeu (cu referire la tabela 1).

Tabela 1

INSTALAȚII TEHNOLOGICE

Instalații	Capacitate (t)		Grad de ocupare *, %		
	zi	an (330 zile)	procedee		
			S-F	N-S	N-r
Amoniac anhidru	550	181 500	89	87	99
Acid sulfuric M.H.	600	198 000	87	nu	nu
Acid fosforic, exprimat P_2O_5	200	66 000	94	nu	nu
Acid azotic dil. exprimat 100%	900	297 000	86	84	96
Azotat de amoniu 92%, exprimat 100%	1 000	330 000	97	nu	nu
Preparare fosfați	650	214 500	93	87	nu**
Îngrășăminte complexe	1 500	495 000	91	100	100
Sulfat de amoniu sol. 38%, exprimat 100%	650	214 500	nu	95	nu
Nitrocalcar 28% N_2 (produs derivat)	200	66 000	nu	nu	83

* Grad de ocupare (%) a capacității instalațiilor.
** Se lucrează cu fosfați calcinați 33,5% P_2O_5, $CaO/P_2O_5 = 1,5$.

c. Complexitatea fluxurilor de producție, precum și consumurile specifice proprii fiecărei tehnologii permit să se evalueze consumurile globale de utilități și, în continuare, să se dimensioneze instalațiile auxiliare așa cum se prezintă în tabela 2.

Tabela 2

INSTALAȚII AUXILIARE

Produse	Procedeu	Necesar (producție) anual	Capacitate instalată		Grad de ocupare, % **
			h	an *	
2.1. Abur, mii t	S-F	1 000	—	—	—
	N-S	1 600	—	—	—
	N-r	1 130	—	—	—
din care: produs în CET ***	S-F	465	0,10	800	58
	N-S	1 240	0,20	1 600	78
	N-r	750	0,15	1 200	63
2.2. Apă industrială, mii m^3	S-F	35 000	6	48 000	73
	N-S	18 500	3	24 000	77
	N-r	16 500	3	24 000	69
2.3. Apă recirculată, mii m^3	S-F	132 000	21,5	172 000	77
	N-S	170 000	27,0	216 000	79
	N-r	190 000	30,0	240 000	79
2.4. Apă demineralizată, m^3	S-F	1 132 000	180	1 360 000	83
	N-S	2 410 000	360	2 880 000	84
	N-r	1 600 000	270	2 160 000	74
			putere instalată		
2.5. Energie electrică, Mw h	S-F	137 000	24,5	—	—
	N-S	107 000	19,0	—	—
	N-r	121 000	21,5	—	—

* Capacitatea anuală determinată la 8 000 de ore de funcționare.
** Gradul de ocupare (%) a capacităților instalate în raport cu producția — corelată cu necesarul de utilități.
*** Diferența între producția de abur din CET și necesarul anual este acoperită din recuperări.

În legătură cu instalațiile auxiliare se prevăd următoarele:

— sursele de utilități — cu excepția energiei electrice și a gazului metan — fac parte din unitatea industrială luată în considerare;

— energia electrică se achiziționează prin racordare, de la rețeaua regională aflată în vecinătatea uzinei;

— gazul metan se preia, prin intermediul unei case de reglare, de la o magistrală aflată în vecinătatea uzinei.

d. Efortul de investiții solicitat de unitatea industrială concepută după unul din cele trei procedee tehnologice analizate este prezentat în tabela 3. În legătură cu acesta se fac următoarele precizări:

d_1. Pentru instalațiile tehnologice, precum și pentru instalațiile auxiliare, efortul de investiții s-a apreciat pe bază de investiții specifice — preluate din literatura de specialitate —, corectate cu unele elemente specifice condițiilor din țara noastră.

d_2. Pentru o instalație de o anumită capacitate, bazată pe aceeași tehnologie, efortul de investiții este diferit de la țară la țară — în funcție de structura economică și gradul de industrializare. Din acest motiv, efortul de investiții prezentat în tabela 3 este exprimat

Tabela 3

EFORTUL DE INVESTIȚII (mil. Uv)

Instalații — cheltuieli	Procedeul		
	S-F	N-S	N-r
3.1. *Instalații tehnologice*			
Amoniac	90	90	90
Acid sulfuric	39	—	—
Acid fosforic	25	—	—
Acid azotic	52	53	54
Azotat de amoniu 92%	15	—	—
Preparare fosfați	2		—
Îngrășăminte compuse	48	65	52*
Sulfat de amoniu 38%	—		
Total „3.1"	271	208	196
3.2. *Instalații auxiliare*			
Abur	30	48	40
Apă industrială	7	5	5
Apă recirculată	24	30	32
Apă demineralizată	5	9	6
Racord și sursă electrică	13	11	11
Total „3.2."	79	103	94
Total „3.1+3.2"	350	311	290
3.3. *Amenajări platformă rețele distribuție* circa 30% din „3.1+3.2"	105	93	85
Total „3.1—3.3"	455	404	375
3.4. *Proiectare și alte cheltuieli neprevăzute* circa 10% din „3.1—3.3"	45	41	35
Total general:	500	445	410

* Inclusiv concentrarea și granularea nitrocalcarului.

prin unități valorice convenționale „Uv" fără corespondent monetar real (lei, dolari, ruble etc.). În cadrul analizei, elementul de comparabilitate rămîne însă valabil, deoarece la determinarea investițiilor

pe instalații s-a ținut seamă atît de tehnologiile luate în considerare, cît și de raporturile valorice uzuale între diversele instalații. De exemplu, investiția pentru o fabrică de amoniac din gaz metan, dotată cu compresoare centrifugale, cu o capacitate zilnică de 550 t, este — după aprecierile noastre — de aproximativ 2,3 ori mai mare decît investiția pentru o fabrică de acid sulfuric, din pirită, după procedeul contact, cu o capacitate zilnică de 600 t.

d_3. Efortul de investiții determinat — în condițiile menționate — pentru instalațiile tehnologice și instalațiile auxiliare proprii fiecărui procedeu este majorat cu 30%, valoarea respectivă reprezentînd cheltuielile pentru amenajarea platformei cu obiectele de folosință comună și rețelele de distribuție, în limita bateriei.

d_4. La valoarea totală a instalațiilor tehnologice a instalațiilor auxiliare și a obiectelor de pe platformă (apreciate prin procentul de 30%), s-au adăugat 10% pentru cheltuielile de proiectare, probe și orice alte cheltuieli neprevăzute, în final obținîndu-se efortul de investiții în limita bateriei, fără surse de materii prime sau amenajări în afara acesteia (locuințe, gară c.f. etc.).

e. Determinînd necesarul de materii prime pentru profilele de producție integrate astfel cum sînt prezentate în figurile 1, 2 și 3; necesarul de materiale energetice — gaz metan și energie electrică — pentru tehnologie și crearea surselor de abur, apă industrială, apă recirculată (de răcire) și apă demineralizată și efortul de investiții în limita bateriei, se consideră că este posibil a se determina aproximativ 80% din costurile de fabricație a îngrășămintelor complexe. Pentru aproximarea acestora s-a folosit aceeași unitate valorică convențională „Uv", în proporții apreciate în raport cu prețurile internaționale, sau prețurile practicate la noi în țară.

Costurile de fabricație a îngrășămintelor complexe după unul dintre procedeele luate în considerare și apreciate în condițiile enunțate, sînt prezentate în tabela 4.

Înainte de a trece la analiza comparativă a procedeelor — pe baza elementelor enunțate, se consideră necesar a se face unele precizări, care să dea imaginea reală a acestei analize.

După aprecierea autorilor, ca și din datele din literatura de specialitate se poate afirma că, în structura prețului de cost a unui îngrășămînt complex, cheltuielile pentru materii prime și materiale energetice, împreună cu costurile de amortizare a mijloacelor fixe, au ponderea cea mai mare, indiferent de nivelul prețurilor de achiziție a materialelor, de modalitățile de amortizare, de cuantumul cheltuielilor generale și al sarcinilor financiare — specifice fiecărui producător. Sau, luînd în considerare unități valorice „convenționale" (Uv) se va determina un efort de

Tabela 4

COSTURI ANUALE DE FABRICAȚIE

Elemente de cost	Preț achiziție	Procedeul „S-F"		Procedeul „N-S"		Procedeul (N-r)	
	mii Uv	cantitate	mil. Uv	cantitate	mil. Uv	cantitate	mil. Uv
1. *Materii prime*							
a. Gaz metan, mil. m³	60	209,0	12,54	205,4	12,32	232,7	13,96
b. Fosfat natural circa 33,5% P_2O_5, 2% umiditate, mii t	75	193,5	14,51	187,3	14,05	—	—
c. Fosfat natural calc. circa 34% P_2O_5, mii t	90	—	—	—	—	181,5	16,33
d. Pirită 40% S, mii t	50	156,3	7,82	—	—	—	—
e. Sare potasică 60% K_2O, mii t	200	50,5	10,10	50,5	10,10	50,5	10,10
f. Gips, mii t	15	—	—	50,0	0,75	—	—
Total „1":	—	—	44,97	—	37,22	—	40,39
2. *Materiale energetice*							
a. Gaz metan, mil. m³	60	37,2	2,23	99,2	5,95	60,0	3,60
b. Energie electrică, Gwo	90	137,0	12,33	107,0	9,63	121,0	10,89
Total „2":	—	—	14,56	—	15,58	—	14,49
3. *Amortizări* circa 10% din efortul de investiții, mil. Uv	—	500,0	50,00	445,0	44,50	410,0	41,00
4. *Întreținere și reparații* curente = 2,5% din efortul de investiții, mil. Uv	—	500,0	12,50	445,0	11,12	410,0	10,25
Total „1—4": (cheltuieli determinate)	—	—	122,03	—	108,42	—	106,13
5. *Alte cheltuieli* (manoperă, gospodărești etc.) circa 20% din total „1—4"	—	—	24,37	—	21,68	—	21,22
Total „1—5":	—	—	146,40	—	130,10	—	127,35
6. *Bonificări* nitrocalcar 28% N_2, mii t	150	—	—	—	—	50,0	7,50
Total costuri:	—	—	146,40	—	130,10	—	119,85

investiții „convențional" și un preț de cost „convențional" astfel încît elementele economice au valoare numai pentru analiza comparativă a procedeelor. Pentru o situație reală dată, este necesar ca valorile „convențională" să fie înlocuite cu valori „reale", în paralel cu adaptarea și completarea calculațiilor cu modalitatea — sau legislația — de amortizare a capitalului; sarcinile financiare; sistemul organizatoric și modul de repartizare a cheltuielilor generale; cheltuielile de desfacere; politica agricolă a țării; nivelul salariilor; sarcinile sociale etc. Luarea în considerare a prețurilor și obligațiilor reale va permite determinarea efortului de investiții și a costurilor de producție în valori „reale". Dat fiind că în prețurile „convenționale" s-au respectat proporțiile între costuri și s-au aplicat aceleași procente de apreciere la toate procedeele, analiza comparativă rămîne valabilă, iar convertirea acestora în prețuri „reale" nu va putea schimba concluziile.

★

Alegerea procedeului de fabricație a îngrășămintelor complexe, pe baza efortului de investiții și a costurilor de producție, pare simplă și la îndemîna fiecărui producător. În realitate, ea este mult mai complexă, pentru că analiza comparativă este determinată și de o serie de alți factori care nu pot fi neglijați și care pot să modifice concluzia obținută pentru o anumită situație. În acest sens se evidențiază:

— existența unei anumite baze de materie primă — sulf, pirită etc. — pentru fabricarea acidului sulfuric;

— posibilitatea integrării fabricii de amoniac în unitatea de îngrășăminte, precum și baza de materie primă pentru producerea acestuia (gaze naturale, petrol, cărbune);

— posibilitatea de a realiza instalații flexibile care să permită fabricarea unei game largi de sortimente de îngrășăminte complexe, sau obligativitatea de a fabrica numai unele sortimente bogate în azot și, ca atare, dependent de prețul de revenire a amoniacului, sau bogate în fosfor și, deci, dependente de prețul de revenire al acidului sulfuric.;

— nivelul tehnic al instalațiilor pentru produsele intermediare — acid sulfuric, acid azotic, acid fosforic, sulfat de amoniu, azotat de amoniu — și care, prin costurile de fabricație, poate influența în mare măsură nivelul prețului de cost al îngrășămîntului complex;

— existența în apropiere a unui produs intermediar, ca, de exemplu, sulfatul de amoniu obținut ca subprodus dintr-o altă fabricație și care ar avantaja, în mod categoric, procedeul „Nitric-SO_4^{-2}" (N-S);

— gradul de industrializare a economiei în cadrul căreia se consideră realizarea unității industriale și care poate crea posibilități diferite de asigurare a utilităților, de executare a reparațiilor și de achiziționare a pieselor de schimb.

Unul sau mai mulți dintre factorii menționați poate constitui o situație fortuită care să influențeze concluzia analizei economice, astfel încît orice lucrare de acest gen trebuie privită — de către producătorii de îngrășăminte complexe numai — ca un îndreptar în alegerea procedeului de fabricație.

★

Cu rezervele și precizările făcute și în ipotezele de calcul luate în considerare, s-au determinat indicatorii economici ce caracterizează procedeele analizate și care sînt prezentați comparativ în tabela 5.

Tabela 5

INDICATORI ECONOMICI COMPARATIVI

Indicatori	Procedee		
	„S-F"	„N-S"	„N-r"
5.1. Producția de îngrășăminte, complexe, t/an	450 000	495 000	495 000
— conține 100% N_2, t/an	120 000	120 000	120 000
100% P_2O_5, t/an	60 000	60 000	60 000
100% K_2O, t/an	30 000	30 000	30 000
— concentrație în S.A. %	46,6	42,4	42,4
— stare fizică	granule	prills	prills
— subprodus 100% N_2, t/an	—	—	14 000
5.2. Flexibilitatea instalației	f. mare	restrînsă	mare
5.3. Solubilitatea P_2O_5 în apă, max	circa 95%	90%	85%
5.4. Utilități (capacități instalate)			
— apă industrială, m^3/h	6 000	3 000	3 000
— apă recirculată m^3/h	21 500	27 000	30 000
— apă demineralizată m^3/h	180	360	270
— abur în CET, t/h	100	200	150
— energie electrică (putere instalată) Mw	24,5	19,0	21,5
5.5. Efort de investiții, mil. Uv.	500	445	410
indici	100	89	82
din care:	—	109	100
a) instalații tehnologice, mil. Uv	271	208	196
indici	100	77	72
	—	106	100
b) instalații auxiliare, mil. Uv	79	103	94
indici	77	100	91
	84	104	100
total „a+b" mil. Uv	350	311	290
indici	121	107	100
	113	100	—
5.6. Costuri de producție, mil. Uv	146,4	130,1	119,9
indici	122	108	100
	113	100	92
5.7. Preț de cost pentru S.A. Uv/t	700	620	540
indice	100	89	77
5.8. Subprodus nitrocalcar 28% N_2 (valorificabil), mii t/an	—	—	50

Din analiza valorilor prezentate în tabela 5 se evidențiază următoarele aspecte ce reflectă poziția relativă a procedeelor comparate:

a. La același volum de producție de îngrășăminte complexe, exprimate în substanță activă, respectiv la aceeași valoare a producției marfă, indicatorii economici principali — efortul de investiții și costurile

de producție — sînt mai mici cu 10 — 20% în cazul procedeelor bazate pe atacul nitric. Economicitatea acestora provine exclusiv din folosirea unui agent de atac — acidul azotic — care conține un element nutritiv — azotul — ce se regăsește în produsele finite, în locul unui agent de atac — acidul sulfuric — care nu este valorificat și care se găsește sub forma unui deșeu de fabricație (fosfogips).

b. În comparație cu procedeul „Sulfuric-Fosforic", procedeele bazate pe atacul nitric elimină din fluxul de producție instalațiile de acid sulfuric și acid fosforic, astfel încît efortul de investiții pentru instalațiile tehnologice este mai mic cu aproximativ 25%.

c. Cu excepția consumului de apă industrială, toate celelalte consumuri de utilități — apă recirculată, apă demineralizată și abur — sînt mai mici la procedeul „Sulfuric-Fosforic", astfel încît și efortul de investiții pentru instalațiile auxiliare este mai mic cu circa 20%. Acest avantaj, însă, nu compensează diferența solicitată pentru realizarea instalațiilor tehnologice, astfel încît efortul de investiții pentru instalațiile tehnologice și auxiliare strict legate de procesul de producție rămîne, pentru procedeul bazat pe atacul cu acid sulfuric, mai mare cu 13—21%.

d. Folosirea unui agent de atac care se pierde ca deșeu de fabricație, în procedeul „Sulfuric-Fosforic" provoacă și un volum de costuri de fabricație mai mari cu 13—20% în raport cu procedeele bazate pe atacul nitric. Acestea se reflectă, în special, în costurile materiilor prime — suplimentate cu costul piritei — și în costurile de amortizare și întreținere — determinate proporțional cu un efort de investiții mai mare (tabela 6).

Tabela 6

STRUCTURA COSTURILOR DE PRODUCȚIE

Elemente de cost	Procedee					
	„S-F"		„N-S"		„N-r"	
	mil. Uv	%	mil. Uv	%	mil. Uv	%
— Materii prime	45,0	30,7	37,2	28,6	40,4	33,7
— Materiale energetice	14,5	9,9	15,6	12,0	14,5	12,1
— Amortizări	50,0	34,1	44,5	34,2	41,0	34,2
— Întreținere și reparații	12,5	8,5	11,1	8,5	10,3	8,6
— Alte cheltuieli	24,4	16,8	21,7	16,7	21,2	17,7
Total costuri efective	146,4	—	130,1	—	127,4	106,3
indici	100	—	89	—	87	—
	—	—	100	—	98	—
— Bonificări	—	—	—	—	7,5	6,3
Total costuri:	146,4	100	130,1	100	119,9	100

e. Folosirea acidului sulfuric numai ca agent de atac în procedeul „Sulfuric-Fosforic" și trecerea lui sub formă de sulfat de calciu (fosfogips) fac ca volumul deșeurilor de fabricație obținute să fie aproximativ, o dată și jumătate mai mare decît la procedeele bazate pe atacul cu acid azotic. Acestea prezintă și avantajul că deșeul de fabricație (carbonatul de calciu) poate fi utilizat cu mai multă ușurință la fabricarea nitrocalcarului, ca amendament în agricultură, sau în industria materialelor de construcții.

Din aspectele prezentate apare evidentă — în anumite condiții — superioritatea economică a procedeelor bazate pe atacul nitric în raport cu procedeul bazat pe atacul rocilor fosfatice cu acid sulfuric. Aprecierile privind dezavantajele acestor procedee se referă în special la gradul de solubilitate a P_2O_5 în apă și la posibilitățile de valorificare a azotatului de calciu, respectiv de amoniu, apărut ca subprodus.

Revenind la valorile prezentate în tabela 5 și analizînd comparativ indicatorii determinați pentru cele două procedee bazate pe atacul nitric, se constată că atît efortul de investiții, cît și costurile de producție sînt cu aproximativ 10% mai mari la procedeul „Nitric-SO_4^{-2}" (N-S), deoarece pentru asigurarea agentului de precipitare a calciului — $(NH_4)_2SO_4$ — se impune realizarea unei instalații de sulfat de amoniu voluminoasă și costisitoare. Eficiența economică a procedeului „Nitric-SO_4^{-2}" (N-S) se îmbunătățește substanțial dacă în preajma unității industriale există o sursă de sulfat de amoniu obținut ca produs secundar.

Din valorile prezentate în tabela 6 se observă că costurile efective de producție — apreciate în condiții comparabile — pentru cele două procedee bazate pe atacul nitric sînt practic identice, diferențele obținute în costul materialelor energetice, al amortizărilor și al cheltuielilor de întreținere în favoarea procedeului „Nitric-răcire" (N-r) fiind anulate de costul materiilor prime, care sînt mai mari cu circa 9%. Diferența în costul materiilor prime provine, în parte, din folosirea unei cantități mai mari de gaz metan pentru fabricarea unei cantități mai mari de amoniac solicitat de procesul tehnologic și, în parte, din costurile de achiziție a fosfaților naturali pentru care este impusă o anumită calitate (fosfați calcinați).

Folosirea unei cantități mai mari de amoniac în procedeul "Nitric-răcire" (N-r) este numai aparentă pentru că excesul se regăsește în nitrocalcar 28% N_2 — subprodus vandabil obținut în procesul de producție — și care prin bonificare în anumite condiții de conjunctură favorabilă poate plasa, în final, nivelul costurilor de producție a îngrășămintelor complexe cu aproximativ 8% sub nivelul costurilor de producție determinate pentru procedeul „Nitric-SO_4^{-2}" (N-S).

Pe lîngă avantajele economice evidențiate, procedeul „Nitric-răcire" (N-r) mai are avantajul flexibilității, prin acesta putîndu-se obține o gamă largă de sorturi de la 0,7:1 la 2,2: 1.

Procedeul „Nitric-răcire" (N-r) se plasează pe o poziție inferioară, în raport cu procedeul „Nitric-SO_4^{-2}" (N-S), prin gradul de solubilitate a P_2O_5 în apă, care poate atinge maximum 85%. În aceste condiții, în ipoteza în care consumatorii de îngrășăminte complexe nu impun o solubilitate a P_2O_5 în apă mai mare de 85%, iar condițiile de realizare a unității industriale sînt asemănătoare cu cele luate în considerare în această analiză comparativă, producătorul de îngrășăminte va înclina spre procedeul „Nitric-răcire" (N-r), ținînd seamă de avantajele acestuia.

Un avantaj comun al celor două procedee ce utilizează ca „agent de atac" acidul azotic, față de procedeele cu acid sulfuric, este și acela că, în etapa actuală, în care se manifestă preferințe accentuate din partea agricultorilor de a utiliza cu precădere sorturi de îngrășăminte complexe, acestea s-ar putea realiza în uzinele de azotat de amoniu în funcțiune, pe seama producției de amoniac și de acid azotic existentă. În acest mod se mărește „valoarea de întrebuințare" a acidului azotic, prin faptul că i se conferă și un al doilea rol, de agent de descompunere a fosfaților naturali, pe lîngă acela de component în formarea unei sări — azotatul de amoniu — utilizîndu-se mai eficient energia lui chimică.

În aceste situații, instalațiile de azotat de amoniu s-ar utiliza în mare parte pentru prelucrarea soluțiilor de azotat (subprodus din procedeul „N-r") în nitrocalcar, obținîndu-se în acest mod o diversificare a producției de îngrășăminte a fabricilor existente și o adaptare mai rapidă și mai puțin costisitoare la cerințele pieței.

Producătorii de îngrășăminte caută cu asiduitate formula care să exprime cît mai clar și să dea un răspuns cît mai precis problemei discutate, și anume: care este procedeul de fabricație pe care trebuie să-l adopte, pentru a satisface atît o rentabilitate maximă în fabricație, în condițiile unor prețuri de vînzare scăzute, cît și respectarea cererilor și exigențelor de calitate impuse de consumatori.

Ținînd seamă că alegerea procedeului de fabricație a îngrășămintelor compuse depinde, incontestabil, de condițiile concrete ale unei economii sau ale unei regiuni geografice, în cadrul analizelor comparative a procedeelor — bazate pe atac sulfuric sau pe atac nitric — o atenție deosebită trebuie să se acorde posibilităților de aprovizionare cu materii prime cu sulf — pentru fabricarea acidului sulfuric — și cu amoniac, pentru obținerea acidului azotic.

★

Se cunoaște că, pentru *fabricarea acidului sulfuric*, materiile cu sulf utilizate pe plan mondial sînt: sulf elementar, pirite, gaze de la metalurgia neferoasă și gips sau anhidrit; dintre acestea cele cu ponderea cea mai mare fiind sulful elementar, urmat de sulfuri metalice. Utilizarea uneia dintre cele două surse de sulf este determinată de existența acesteia ca bogăție naturală proprie unei țări sau de unele particularități economice, dat fiind că, de preferință, industria de acid sulfuric se bazează, în primul rînd, pe materii prime cu sulf de proveniență indigenă. Incontestabil că, de la o perioadă la alta, cînd intervin schimbări substanțiale în raportul prețurilor materiilor prime cu sulf, se înregistrează modificări și deplasări în ceea ce privește baza de aprovizionare a industriei de H_2SO_4. Statisticele mondiale arată în acest sens poziția net dominantă pentru sulf elementar în America de Nord, față de o situație mai echilibrată între sulf și pirite în Europa (cu referire la tabela 7) [1].

Analizînd structura prețului de cost al acidului sulfuric obținute din cele două materii prime principale — sulf și pirită — așa cum este prezentată în tabela 8 [2] se constată că, independent de costul materiei prime, costurile de fabricație — pentru aceeași capacitate de producție — se diferențiază substanțial, acestea fiind de 6 ori mai mari în ipoteza fabricării din pirită. Aceasta este cauza pentru care în industria acidului sulfuric se cercetează continuu posibilitatea de rentabilizare a procesului de fabricație bazat pe pirită, prin îmbunătățirea soluțiilor constructive, a recuperării de energie sau a valorificării cenușilor.

Tabela 7

PRODUCȚIA DE ACID SULFURIC

Regiunea	1955	1960	1964	1975*
7.1. *Pe bază de sulf elementar, mii t/an*				
America de Nord	11 280	12 700	17 300	28 000
Europa occidentală	1 120	3 460	5 740	16 000
Țările Socialiste	—	2 230	3 281	5 750
Restul lumii	2 025	2 780	4 545	11 000
7.2. *Pe bază de pirită, mii t/an*				
America de Nord	2 045	2 065	1 840	3 500
Europa Occidentală	8 385	8 543	8 995	10 500
Țările Socialiste	—	5 380	6 716	12 000
Restul lumii	3 740	4 143	4 602	6 100
7.3. *Structură procentuală*				
America de Nord				
Sulf	85	86	90	89
Pirită	15	14	10	11
Europa Occidentală				
Sulf	12	29	39	60
Pirită	88	71	61	40
Țările Socialiste				
Sulf	—	29	33	32
Pirită	—	71	67	68
Restul lumii				
Sulf	35	40	50	64
Pirită	65	60	50	36
Total mondial				
Sulf	—	51	58	65
Pirită	—	49	42	35

* Estimări

Pentru producătorul de acid sulfuric, respectiv pentru fabricantul de îngrășăminte complexe, poziția relativă a celor două prețuri este valabilă numai în condiția unei aprovizionări echivalente și, mai ales, numai în condiția unor prețuri de comercializare normale, fără fluctuații mari din cauza unei anumite conjuncturi.

De remarcat, însă, că, în ultimii ani prețul sulfului elementar a suferit variații foarte mari. Așa, de exemplu în perioada 1960 — semestrul I/1963, prețul tranzacționat — fob. Rotterdam — a scăzut de la circa 30 la 24 dol/t pentru ca din acel moment să marcheze o creștere continuă, astfel încît la sfîrșitul anului 1967 să se dubleze (circa 48 dol/t); în sfîrșit, începînd cu anul 1968, prețul a scăzut continuu, astfel încît în 1971 a ajuns sub nivelul anului 1963 [2]. În aceeași perioadă, prețul de achiziție al piritei a oscilat în limite mult mai strînse, astfel încît prețul de cost al acidului sulfuric din pirite a variat mai puțin decît prețul de cost al acidului sulfuric din sulf elementar. Incontestabil că acest aspect este condiționat de sursa de aprovizionare, respectiv și de influența costurilor de transport.

Tabela 8

PREȚUL DE COST AL ACIDULUI SULFURIC M. H. (dol./t) DIN MATERII PRIME DIFERITE (1)

Elemente de cost	Preț dol/U.M.	I Sulf		II Pirită 48% S	
		consum specific	cost	consum specific	cost
I. Capacitate zilnică, t	—	1 200	—	1 200	—
anuală, t	—	400 000	—	400 000	—
II. Investiții, mii dolari	—	3 609,6	—	9 043,2	—
indice	—	100	—	250	—
III. Costuri de fabricație					
1. *Utilități*					
— energie electrică, kWh	0,014	30,5	0,427	75,0	1,050
— combustibil, t	15,00	—	—	—	—
— apă de răcire, m^3	0,008	24,5	0,196	60,0	0,480
— apă tehnologică, m^3	0,06	1,4	0,084	1,5	0,090
— abur, t	2,00	0,07	0,140	—	—
Total „1"	—	—	0,847	—	1,620
2. *Salarii*, om-oră	1,50	0,387	0,581	0,666	0,999
3. *Amortizări* 16% din investiții	—	—	1,444	—	3,617
4. *Întreținere* — raportat investiții, %	—	5,7	0,514	4,5	1,017
Total costuri „1—4"	—	—	3,386	—	7,253
5. *Recuperări*					
— abur, t	2,00	1,28	2,560	1,10	2,20
— ciment, t					
— cenușe, t					
Costuri fabricație:	—	—	0,826		5,053
indice	—	—	100		612
IV. *Materii prime*					
— exprimat substanță fizică	—	0,340	—	0,750	
— exprimat substanță echivalentă, t	(x, y)	0,340	—	0,360	
Total costuri:	—	0,340 x + 0,826		0,360 y + 5,053	

Observații: 1. Prelucrat din lire sterline la paritatea 1 liră = 2,2 dolari, după Edwarde, R. H. în Brit. Chem. Eng., 14, nr. 6, iun. 1969, p. 795–798.
2. În prețul de cost al acidului sulfuric se analizează, ca factor variabil prețul de achiziție al S – provenit din sulf elementar (x) și sulf din pirită (y).

★

În toată industria de îngrășăminte și în toate țările lumii *acidul azotic se fabrică din amoniac*, procedeele variind numai în ceea ce privește parametrii tehnologici.

O culegere de date economice publicate în literatura de specialitate — și prezentate în tabela 9 — evidențiază acest lucru prin constanța participării amoniacului în prețul de cost al acidului azotic și printr-o variație mică a costurilor de fabricație, indiferent de procedeul tehnologic adoptat.

Valorile prezentate în tabela 9 — și care se referă la 19 procedee de fabricare a acidului azotic — evidențiează următoarele aspecte:

— consumul specific de amoniac variază în limite foarte strînse ($0{,}284 \pm 2{,}1\%$), astfel încît, la același preț de achiziție sau fabricare a amoniacului, acesta intervine în prețul de cost al acidului azotic cu aceeași valoare, indiferent de procedeu;

— la capacitatea de 100 000 t/an — indicată la 16 procedee analizate — investiția specifică variază în limita a $\pm 20\%$ (de la 17,6—26,0 dol/t an), astfel încît și sarcinile de capital vor varia în limite strînse, indiferent de procedeu;

— eliminînd instalațiile cu capacități mai mici (procedeul 3) sau mai mari (procedeele 5.1 și 5.2) de 100 000 t/an, ca și procedeele 5.3, 7.1 și 7.2 — care prezintă costuri de fabricație disproporționat de mari — se constată că la restul de 13 procedee prețul de cost al acidului azotic exprimat 100% și calculat în condiții comparabile, variază între 17,2 și 18,3 dol/t, adică în limita a $\pm 3{,}4\%$;

— la un preț mediu de 17,7 dol/t HNO_3 100%, amoniacul (achiziționat cu 40 dol/t) reprezintă, în medie, 11,4 dol/t — adică 64,4% — restul costurilor revenind la 6,3 dol/t.

Pe baza aspectelor prezentate se poate afirma că costurile de fabricație ale acidului azotic au practic un nivel constant — indiferent de procedeu — și că prețul de cost al acestuia variază numai în funcție de prețul de achiziție/sau de cost al amoniacului.

★

Reamintim că prețurile de cost al substanței active (S.A.) din îngrășăminte, evaluate în unități valori convenționale și în condiții comparabile, s-au cifrat la 540 Uv/t în procedeul „Nitric-răcire" și 700 Uv/t în procedeul „Sulfuric-Fosforic". Introducînd în structura acestora cele două elemente importante, respectiv costul amoniacului și al materiei prime cu sulf (pirita) s-a determinat variația prețurilor de cost ale S.A. în anumite ipoteze de achiziție așa cum se prezintă

Tabela 9

DATE ECONOMICE PRIVIND TEHNOLOGIILE DE FABRICAȚIE A HNO_3 DILUAT (exprimat 100%)

Nr. crt.	Procedeul	Caracteristici tehnice	Capacitate, t/an	Concentrație, %	Invest. mil. dol.	Consum specific NH_3, 100% t	Preț cost dolari/t			
							amoniac	fabricație	sarcini de capital	total
1.	Procedeul S									
	1.1. presiune	conversie 1; absorbție 5	100 000	50—70	2,10	0,281	11,24	2,13	4,20	17,57
	1.2. presiune	conversie 5; absorbție 5	100 000	50—70	2,10	0,284	11,36	1,70	4,20	17,26
	1.3. presiune	conversie 7; absorbție 7	100 000	50—70	2,10	0,287	11,48	2,65	4,20	18,33
2.	Procedeul C									
	presiune de lucru	7,8 kg/cm² abs.	100 000	60	1,90	0,289	11,56	2,40	3,60	17,56
3.	Procedeul G									
	presiune de lucru	8 kg/cm²; abs.	91 000	67	2,60	0,288	11,52	1,81	5,72	19,05
4.	Procedeul M									
	presiune de lucru	5—6 kg/cm² abs.	100 000	58	1,76	0,283	11,32	2,83	3,52	17,67
5.	Procedeul P									
5.1.	procedeul	două presiuni	363 000	55	3,99	0,280	11,18	2,08	2,20	15,46
5.2.	procedeul	două presiuni	363 000	67	4,31	0,281	11,24	1,93	2,38	15,55
5.3.	procedeul	o presiune	99 000	65	1,77	0,286	11,44	3,97	3,58	18,99
6.	Procedeul K									
	presiune de lucru	5,5 kg/cm² abs.	100 000	67	2,20	0,278	11,11	2,47	4,40	17,98
7.	Procedeul A									
7.1.	60% conc. HNO_3		100 000	60	2,50	0,288	11,52	4,79	5,00	21,31
7.2.	70% conc. HNO_3		100 000	70	2,50	0,290	11,60	4,75	5,00	21,35
8.	Procedeul G și B (combustie-absorbție)									
8.1.	(N + M) normală-medie		100 000	67	2,40	0,278	11,12	1,64	4,80	17,57
8.2.	(M + M) medie		100 000	67	2,10	0,281	11,24	1,73	4,20	17,17
8.3.	(M + H) medie-înaltă		100 000	67	2,07	0,281	11,24	2,36	4,14	17,74
8.4.	(H + H) înaltă		100 000	67	1,85	0,284	11,36	2,97	3,70	18,03
9.	Procedeul U (combustie-absorbție)									
9.1.	(N + H) normală —5 at.		100 000	60	2,60	0,279	11,15	2,07	4,80	18,02
9.2.	(M + M) 5—5 at.		100 000	60	2,45	0,284	11,36	2,02	4,60	17,98
9.3.	(H + H) 9—9 at.		100 000	60	2,10	0,288	11,54	2,60	4,05	18,19

Observații: 1. Pentru toate procedeele s-au luat în considerație următoarele prețuri: amoniac (100%) = 40 dol/t; catalizator = 4 dol/g; energie electrică = 0,01 dol/kWh; apă de răcire = 0,007 dol/m³; apă demineralizată = 0,2 dol/m³; abur = 2,0 dol/t; condens. = 0,2 dol/m³; manoperă = ă3 000 dol/om—an;
2. Costurile de fabricație cuprind: materiale auxiliare + utilități + manoperă + întreținere + cheltuieli generale (100% din manoper + întreținere).
3. Sarcinile de capital (amortizări + dobînzi) reprezintă 20% din investiții.
4. Întreținerea este raportată la investiții și reprezintă: 1,5% — procedeul 1; 2,5% — procedeul 2; 3,0% procedeul 3, 4, 5, 6; 5% — procedeul 7; 2% — procedeul 8, 9.
5. Prelucrat după datele culese în „Informare tehnico-economică" nr. 3, 1970, C.D.I.C.P. — București.

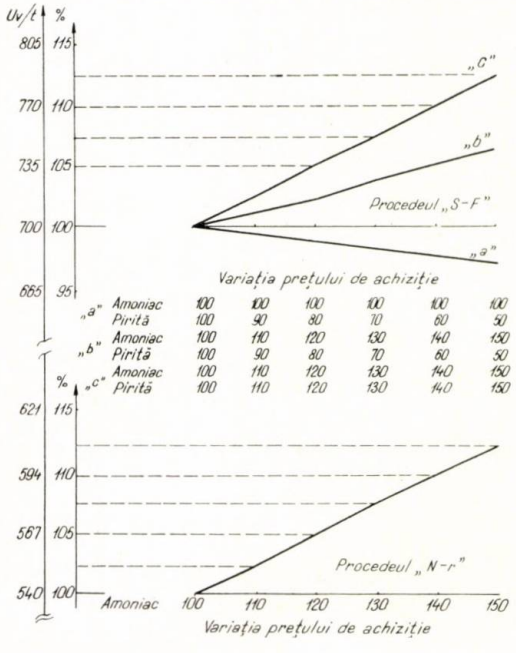


Fig. 4. Variația prețului de cost a S.A. în funcție de prețurile de achiziție a materiei prime cu sulf și a amoniacului.

în figura 4. Din analiza acestora se constată următoarele:

— în ipoteza că prețul de achiziție al amoniacului ar crește cu pînă la 50%, prețul de cost al S.A. obținut prin procedeul „N-r" rămîne sub prețul de cost al S.A. obținută prin procedeul „S—F" chiar dacă în structura acestuia din urmă prețul de achiziție al piritei ar scădea cu pînă la 50%, iar prețul de achiziție al amoniacului ar rămîne la același nivel;

— în ambele procedee, o creștere a prețului de achiziție a celor două materii prime principale cu 50% provoacă o creștere a prețului de cost al S.A. cu circa 12%, decalajul între cele două tehnologii rămînînd același.

În lumina acestor constatări și ținînd seamă că în stadiul actual al tehnicii, prețurilor de cost ale amo-

niacului şi acidului azotic se menţin practic la acelaşi nivel, spre deosebire de preţurile de achiziţie ale sulfului care prezintă încă fluctuaţii importante — se poate afirma că procedeele „N-S şi N-r" au şi avantajul unei rentabilităţi mai stabile decît procedeul „Sulfuric-Fosforic". La aceasta se adaugă caracterul de flexibilitate a profilului de îngrăşăminte, atît prin gama de sortimente de îngrăşăminte complexe, cît şi prin posibilitatea trecerii de la un profil de îngrăşăminte complexe la un profil de îngrăşăminte simple cu azot — respectiv azotatul de amoniu, în raport cu cererile pieţii.

Bibliografie

1. Papa, E. Informaţii tehnico-economice noi privind industria acidului sulfuric pe plan mondial, C.D.I.C.P.—Bucureşti Caiet special IIC—ICA, nr. 6—7, 1970, p. 94—109.
2. Hoffmann, K. H. În: Rev. Chimie, **22**, nr. 3, 1971, p. 145—151.
3. Dr. Ranney, M. W. Ammonium Phosphates-Chemical Process Review nr. 35.
4. Bevesidge, G. S. G., Hill, R. G. Phosphoric Acid — Chemical and Process Engineering, iul. 1968.
5. Silverberg, I. Storage Properties and Conditioning Requirements of Varions Fertilizers, TVA 1966.
6. Remirez, R. Sulfur woes enhance nitrophosphate fertilizer — Chemical Engineering — october **23**, 1967.
7. * * * Bulk Storage of NPK Fertilizers-Norsk-Hydro, 1967.
8. * * * NPK Fertilizers by the Norsk-Hydro NPK Process-Agronomic Considerations.
9. Porter, S, I. şi Sheldrick, W. F. Fisons Melt Process for the Manufacture of concentrated Granular Fertilizers — oct. 1966.
10. King, P. P. The NPK Fertilizer Technology al ICI New Delhi — dec. 1969.
11. Ellwood, P. Sulfate-Reeyele Method Unites Two Processes to Make Nitrophosphates Chemical Engineering — febr. 26, 1968.
12. * * * NP and NPK complex fertilizers — Stamicarbon april 1968.
13. * * * Adding Plant Nutrient Sulphur to Fertilier. The Sulphur Institute — octomb. 1964.
14. * * * Conjunctura pieţii sulfului — Institutul pentru studierea conjuncturii economice internaţionale — Bucureşti 1970.
15. Moldovan, I., Popovici, N., Chivu, G. The Technology of Mineral Fertilizers — II, VIII, X. The British Sulphur Corporation Limited — London 1969.
16. Strelzoff, S. Today's Routes to Nitrophosphates Fertilizers Chemical Engineering — iul. 15, 1968.
17. Hignett, T. P. New and Improved Fertilizer Materials TVA — mai 19, 1971.
18. * * * Technical and Economic Evolution of Fertilizer Intermediantes for use by Developing Countries — TVA 1970.
19. Hignett, T. P. Nitrophosphate Processes — Advantages and Disavantages. TVA — noemb. 10—12, 1965.
20. Young, R. D. Nitric Phosphate Processes utilizing suplimental Acid. TVA — noemb. 10—12, 1965.
21. Meline, R. S. ş.a., Pilot — Plant Development of the sulfate recyele nitric Phosphate Process. TVA, sept. 7—12, 1969 New-York.
22. Hoffmann, H. K. Nouvelles Methodes de traitement des Pyrites. **3.9/52.** Al 39-lea Congres Internaţional de Chimie Industrială—Bucureşti, sept. 1970.
23. Popovici, N. Îngrăşăminte Complexe — Facultatea de Chimie Industrială — Timişoara, 1971.
24. Bixby, D. W. Phosphatic Fertilizers — Technical Buletin, nr. 8. The Sulphur Institute, oct. 1966.
25. Moldovan, I. Brevet invenţia nr. 52446 R.S.R.
26. Ionescu, I. Brevet nr. 42672, R.S.R.

RECENZIE

VIORICA PELLONI-TAMAŞ ŞI FRANCISCA IOHAN: **Cromatografia în strat subţire**, Editura tehnică Bucureşti, 1971, 286 p. format 210×147 mm.

Lucrarea cuprinde trei mari secţiuni dintre care, prima se ocupă de problemele teoretice ale cromatografiei în strat subţire, celelalte două referindu-se la aspecte legate de practica experimentală a metodei.

În prima parte — Teoria cromatografiei în strat subţire — se insistă, asupra explicării mecanismului de separare a substanţelor. Sînt cuprinse considerentele de natură cinetică şi termodinamică, care stau la baza acestui mecanism, precum şi un model sistematic al separării cromatografice, evidenţiindu-se factorii care sînt determinanţi, în acest context, asupra reproductibilităţii rezultatelor. Tot în partea întîia sînt prezentate substanţele şi materialele necesare în general pentru practicarea cromatografiei în strat subţire.

Adsorbanţii sînt prezentaţi întîi prin prisma condiţiilor generale ale utilizării lor, urmînd apoi descrierea structurii chimice şi a particularităţilor celor mai uzuali adsorbanţi, care conduc la alegerea acestora în corelarea cu proprietăţile substanţelor supuse analizei. În continuare se prezintă developanţii folosiţi în general pentru separarea cromatografică; solvenţii sînt clasificaţi după cele mai cunoscute serii eluotrope, în ordinea puterii lor de developare, accentuîndu-se pe legătura dintre structura chimică a acestora şi factorii care conduc la alegerea developanţilor pentru separarea diferitelor amestecuri. Partea teoretică se încheie cu aspecte privind corelaţia dintre structura chimică a substanţelor şi comportarea lor cromatografică. Această relaţie priveşte tipul şi tăria interacţiunii dintre moleculele substanţelor cromatografiate şi adsorbanţi (faza staţionară) pe de o parte, între aceleaşi molecule şi dizolvanţi (faza mobilă), pe de altă parte. Sînt tratate apoi, tipurile distincte de astfel de interacţiuni, din punct de vedere al mecanismului şi particularităţilor, subliniindu-se importanţa pe care o au compoziţia şi structura substanţelor organice asupra afinităţii pentru cele două faze în care se repartizează.

Partea a doua a lucrării — Practica cromatografie în strat subţire — este consacrată descrierii aparaturii şi modului de lucru.

Aparatura este tratată detaliat, privind construcţia şi rolul funcţional al pieselor şi dispozitivelor componente. Pentru exemplificare, sînt descrise trusele de aparatură furnizate de unele firme sau prezentate de diferiţi autori; printre altele, densitometre de diferite tipuri, pulverizatoare, aparate pentru depus adsorbantul sau aplicarea probelor.

Expunerea modului de lucru se face detaliindu-se fiecare operaţie în ordinea succesiunii lor în timpul lucrului. În partea care se ocupă de prepararea plăcilor cromatografice sînt descrise, pregătirea plăcilor de sticlă, obţinerea pastei de adsorbant pentru fiecare tip de adsorbant menţionat în partea întîia, depunerea stratului şi activarea. Urmează separarea cromatografică propriu-zisă, identificarea şi dozarea.

Separarea cuprinde doi timpi: aplicarea probelor şi developarea plăcilor; developarea este prezentată aici relativ succint, urmînd ca, după expunerea identificării şi dozării să fie detaliată în raport cu diversele tehnici şi procedee utilizate. În mod similar identificarea este prezentată în principiu, întrucît reactivii de identificare sînt introduşi în capitolul următor. Dozarea cuprinde metodele de determinare cantitativă a substanţelor separate, expuse în ordinea eficacităţii şi a accesibilităţii lor.

Partea a treia a lucrării — Aplicarea cromatografiei în strat subţire la separarea substanţelor organice — cuprinde reţete practice prezentate de diferiţi autori pentru cromatografierea diferitelor amestecuri de substanţe organice.

Sînt prezentaţi în continuare reactivii generali de identificare clasificaţi după modul în care pun în evidenţă substanţele adsorbite (carbonizarea, adsorbţie, reacţie de culoare etc.). Urmează o sinteză de date experimentale, referitoare la separarea şi identificarea principalelor grupe de substanţe organice. Pe clase de compuşi, sînt date reţete optime de lucru, care cuprind adsorbantul, developantul, reactivul de identificare şi trimiterea bibliografică. Această parte cuprinde un număr deosebit de mare de reţete, respectiv compuşi organici. Pe lîngă prezentarea acestor compuşi, pe clase de similitudine strict structurală (amine, fenoli, acizi carboxilici etc.), sînt incluse şi reţete practice pentru clase de substanţe similare după utilizarea lor (coloranţi, răşini, agenţi activi de suprafaţă etc.).

Reuşind să îmbine armonios aspectele teoretice cu elementele de ordin experimental, lucrarea este utilă atît pentru elucidarea problemelor generale ale metodei, cît şi ca un îndreptar preţios în activitatea practică. Volumul respectiv este primul în limba română care tratează acest subiect.

„Cromatografia în strat subţire" poate folosi cercetătorilor, inginerilor sau tehnicienilor chimişti, interesaţi în folosirea acestei metode analitice, relativ nouă, sau studenţilor facultăţilor cu profil chimic.

* * *

ŞTIRI DIN ÎNTREPRINDERI

O NOUĂ UNITATE DE ÎNGRĂŞĂMINTE COMPLEXE

Pe baza proiectelor Institutului de proiectări pentru industria chimică anorganică IPRAN — Bucureşti, a început construcţia unei moderne unităţi de îngrăşăminte complexe pe bază de azot, fosfor şi potasiu.

Noul obiectiv, care urmează să intre în funcţiune la Combinatul de îngrăşăminte azotoase din Tg. Mureş, va produce însemnate cantităţi de îngrăşăminte complexe de mare eficienţă pentru agricultură.

SE DEZVOLTĂ FABRICA CHIMICĂ—RÎŞNOV

Fabrica chimică—Rîşnov, din judeţul Braşov, este profilată în prezent pe fabricarea poliacetatului de vinil într-o gamă foarte variată — aproximativ 54 de sortimente necesare diferitelor ramuri ale economiei naţionale. De asemenea, aici se produc copolimeri acrilici (recent a intrat aici în funcţiune o astfel de secţie) pentru necesităţile industriei textile şi de pielărie.

În cadrul fabricii urmează să se pună în funcţiune o nouă secţie de copolimeri acrilici cu o capacitate de 7 ori mai mare decît acele existente. Se prevede, de asemenea, şi construirea unei secţii noi de poliacrilamidă, produs cu largi utilizări în industria petrolieră.

PROMOVAREA CERCETĂRII ŞTIINŢIFICE PROPRII ÎN CHIMIE

Colectivele de cercetători din unităţile industriei chimice efectuează anul acesta importante lucrări pentru dezvoltarea în continuare a acestei ramuri.

Rolul important pe care îl are cercetarea ştiinţifică în realizarea sarcinilor ce revin industriei chimice româneşti în anul 1972 este ilustrat de dinamica producţiei realizate în urma aplicării noilor cercetări proprii.

În acest domeniu se urmăreşte extinderea concepţiei moderne de îmbinare a cercetărilor privind elaborarea unor noi tehnologii cu cele privind fabricarea utilajelor necesare, stabilirea unei conlucrări strînse între chimişti, constructori de instalaţii şi automatişti. Totodată o preocupare deosebită o constituie dezvoltarea activităţii de inginerie chimică.

IMPORTANT SPOR VALORIC AL PRODUCŢIEI CHIMICE ÎN 1972

În unităţile industriei chimice se află în curs de aplicare în acest an o serie de măsuri pentru sporirea producţiei mai ales în unităţile noi dotate cu utilaje şi tehnologii moderne în scopul reducerii cheltuielilor de producţie. Potrivit calculelor efectuate, sporul valoric al producţiei chimice în acest an este echivalent cu întreaga producţie globală a unităţilor industriei chimice realizate în anul 1957.

În ceea ce priveşte creşterea eficienţei activităţii productive, prin sporirea gradului de prelucrare a materiilor prime, aceasta se reflectă în indicatorii economico financiari, astfel: cheltuielile la 1000 lei producţie marfă vor fi reduse cu 31 lei faţă de realizările anului trecut, iar beneficiile vor creşte cu 26%.

CENTRU DE PERFECŢIONAREA CADRELOR ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

Ministerul Industriei Chimice a hotărît să înfiinţeze un Centru de perfecţionare a cadrelor care să se ocupe de activitatea de perfecţionare a cunoştinţelor personalului din Industria Chimică, să elaboreze metodologia specifică ramurii, programele analitice corespunzătoare fiecărei forme şi, în sfîrşit, să formeze cadre specializate, utile realizării acestui proces.

Dacă pînă acum pregătirea care s-a dat inginerilor a fost preponderent tehnologică, tendinţa de viitor este orientarea spre noţiuni moderne de inginerie chimică. Policalificarea se îndreaptă spre probleme de mare importanţă tehnică şi socială: poluarea mediului, coroziunea metalelor, aliajelor şi materialelor de construcţii etc.

Recalificării i se acordă totodată o atenţie specială prin adoptarea unor metode eficiente.

În acest scop Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere şi Editura didactică şi pedagogică vor pune la dispoziţia cursanţilor materiale documentare, monografii, pelicule documentare la nivelul cerinţelor dezvoltării continue a industriei chimice.

CERCETARE UZINALĂ ACTIVĂ

Activitatea cercetătorilor Grupului industrial de petrochimie — Rm. Vîlcea se îndreaptă spre îmbunătăţirea tehnologiilor existente, studierea posibilităţilor de introducere a unor noi tehnologii, realizarea de produse noi şi îmbunătăţirea calităţii celor existente.

Problemavalorificării subprodusilor cloruraţi a fost rezolvată prin elaborarea unui nou procedeu la care au participat specialişti ai Uzinei chimice: ingineri, chimişti, mecanici.

O altă realizare valoroasă este metoda analitică elaborată la serviciul de cercetări, cu ajutorul căreia se poate determina conţinutul de monomer în polimer pe cale cromatografică.

Cercetarea uzinală a obţinut succese şi în introducerea unor tehnologii foarte moderne la secţia de policlorură de vinil, îmbunătăţirea calităţii unor produse prin purificarea materiilor prime şi punerea la punct a unui nou procedeu de activare a catalizatorului.

NOI UNITĂŢI DE FABRICARE A MEDICAMENTELOR

La Uzina de medicamente — Bucureşti au intrat în funcţiune şase noi secţii şi instalaţii de fabricare.

Noile capacităţi vor contribui la realizarea unui spor de producţie de peste 300 mil. lei, creînd posibilitatea diversificării producţiei şi a formelor farmaceutice de prezentare. Aici se obţin produse noi injectabile, liofilizate, comprimate, lăcuite şi efervescente, noi sortimente de drajeuri, pulberi şi granule, capsule gelatinoase, soluţii perfuzabile în truse din material plastic, truse pentru recoltat sînge etc. Concomitent sporeşte exportul de produse româneşti purtînd marca U.M.B.

INSTALAŢIE PENTRU FABRICAREA GAMAGLOBULINEI

Un colectiv de biochimişti, ingineri şi bacteriologi români a realizat brevetul „Gamaglobulina din sînge placentar şi retroplacentar uman", pe baza căreia a intrat în funcţiune la institutul „dr. I. Cantacuzino" o instalaţie productivă.

Avînd un flux tehnologic original, noua instalaţie este dotată cu aparatură modernă de înaltă tehnicitate. Produsul obţinut este utilizat în tratarea şi profilaxia unor boli infecţioase, cum sînt; bolile virale (gripa, rujeola, rubeola, poliomelita, variola) şi a unor boli bacteriene (pertusis, infecţii streptococice, tetanos, difterie).

O NOUĂ FABRICĂ DE ANILINĂ

Avînd la bază un proces tehnologic modern, complet automatizat, instalaţiile noii fabrici permit obţinerea anilinei la un preţ de cost cu 30% mai mic decît în instalaţiile existente pînă în prezent.

De remarcat este faptul că noul proces tehnologic a fost realizat de specialiştii de la Institutul central de cercetări chimice — Bucureşti, iar proiectarea completă a noii fabrici a fost făcută de către Institutul de proiectări chimice — Bucureşti.

I. Drimuş şi Angela Lupu

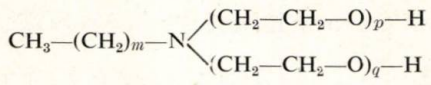
SUBSTANŢE TENSIOACTIVE PE BAZĂ DE AMINE GRASE POLIETOXILATE

Dintre reacţiile oxidului de etilenă cu compuşi cu formula generală R—H, care conţin hidrogen activ, un rol important îl ocupă reacţiile care conduc la obţinerea substanţelor cu proprietăţi tensioactive. Astfel de reacţii pot avea loc cu alcooli, amine, amide, alchilfenoli etc.

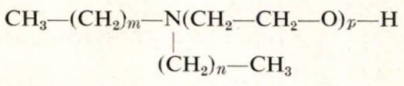
Dezvoltarea rapidă a sintezelor de substanţe tensioactive pe bază de polietoxilate, are la bază scopul remedierii dezavantajelor pe care le prezintă tensidele anionice şi cationice, sub raportul utilizării lor. Produsele polietoxilate sînt solubile în medii apoase, fiind mai puţin afectate de concentraţiile mari de ionii existenţi în acestea [2]. După părerea lui Reck [1] seriile compuşilor *n*-alchil aminelor polietoxilate sînt cele mai importante, în raport cu volumul şi întrebuinţările agenţilor de suprafaţă, derivaţi de la oxid de etilenă.

Wittwer şi Schöller au realizat pentru prima oară prepararea substanţelor tensioactive prin reacţia aminelor cu oxid de etilenă, şi anume, a aminelor primare, secundare, sau derivaţi de amină cu un hidrogen activ. De exemplu:

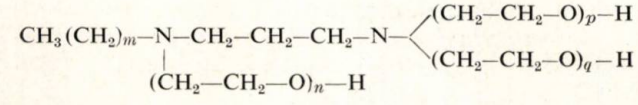
— derivaţi de la amine primare:



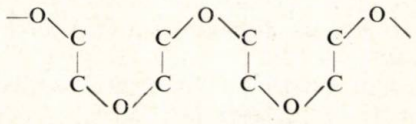
— derivaţi de la amine secundare:



— derivaţi de la diamine:



Se consideră că produşii polietoxilaţi au un aranjament în meandră, structură confirmată de studii roentgenografice [1]:



Aminele polietoxilate cu un grad mic de etoxilare sînt considerate agenţi cationici. Ele nu se dizolvă în soluţii apoase neutre sau bazice. Se pot utiliza, însă, ca substanţe tensioactive la *pH* mic, datorită formării ionilor de amoniu, ce sînt solubili în apă. Aminele polietoxilate cu grad mare de etoxilare au caracter neionic, sînt solubile sau dispersabile în apă, de obicei, la orice *p*H.

Proprietăţile superficial active ale aminelor sînt influenţate de natura şi lungimea restului hidrofob (rest din amină), precum şi de numărul de grupe oxietilenice (grad de etoxilare), rezultat prin adiţia în trepte a oxidului de etilenă; aceasta se exprimă mai concis prin valoarea indicelui B H L — adică balanţa „hidrofil-lipofil". Sînt mai importanţi produşii cu caracter predominant hidrofil, faţă de caracterul lipofil, deci produşii cu grad de etoxilare mai mare.

În ultimul timp, se bucură de un consum şi o cerere mărită agenţii polietoxilaţi sulfataţi, cu formula generală:

$$R—(CH_2—CH_2—O)_n—SO_3H.$$

Din punctul de vedere al comportării faţă de apă, agenţii tensioactivi polietoxilaţi sînt clasificaţi astfel [3]:

— solubili în apă — dau soluţii clare sau opalescente;

— dispersabili — proprietate prezentată de produşii de polietoxilare cu caracter hidrofil insuficient pentru a le asigura o solubilitate totală;

— nedispersabili — sînt insolubili în apă, însă liposolubili.

Sinteza aminelor grase polietoxilate cunoaşte pe plan mondial o dezvoltare vertiginoasă, determinată, pe de o parte, de multiplele lor utilizări, în cele mai diverse domenii ale industriei, iar pe de altă parte, că aceste produse sînt biodegradabile (fiind atacate de bacterii). Gradul de biodegradabilitate este invers proporţional cu masa moleculară a acestor produse [2].

La baza multiplelor utilizări stau o serie de proprietăţi fizice şi chimice, în special proprietăţile tensioactive, pe care le prezintă produşii de polietoxilare a aminelor grase, proprietăţi pe care le obţinem prin varierea structurii chimice a acestor produse, respectiv a lanţului alchilic şi oxietilenic.

Proprietăţile tensioactive ale polietoxilatelor de amine grase le fac utilizabile ca: emulgatori în soluţii neutre şi acide, dezemulsionanţi, spumanţi, inhibitori de coroziune în diverse medii, antistatizanţi,

Tabela 1

Denumirea	Firma producătoare	Sursa radicalului alchilic	Moli de O.E. adiționați	Nr. atomi C al grupei alchilice
ETHOMEEN S/X	Armour Ind. Chemical Co.	Amină soia	2—25	18
ETHOMEEN C/X	Armour Ind. Chemical Co.	Amină cocos	2—50	12—18
ETHOMEEN T/X	Armour Ind. Chemical Co.	Grăsime animală	2—25	16—18
ETHOMEEN 18/X	Armour Ind. Chemical Co.	Stearilamină	2—10	18
ETHOMEEN O/X	Armour Ind. Chemical Co.	Amină oleică	2—10	18
ETHOMEEN S	Armour Ind. Chemical Co.	Di- și tri- amine grase polietoxilate	2—15	16—18
NORAMOX	Auby-Prochinor	Amine grase	2—15	8—22
NORAMOX S	Auby-Prochinor	Amine grase	2—15	16—18
DINORAMOX	Auby-Prochinor	Diamine grase	2—15	8—22
PRIMINOX-R-X	Rohm și Haas Co.	Amine grase	5—15	12—14
PRIMINOX T-X	Rohm și Haas Co.		1—15	18—22
POLYRADS X	Hercule Powder Co.	Alchilamine		
KATAROL-PN-430	Antara Chemicals	Alchilamine	2—45	
PEREGA-TW-	Antara Chemicals	Amido-amină		
ARLO-AMINE S	Geigy-Chemicals Co.			18
ARLO-AMINE O	Geigy-Chemicals Co.	Oleină		18
ARLO-AMINE C	Geigy-Chemicals Co.	Ulei cocos		12—18
N-ALCAMINE-GX	Nalco	Cocos, oleină, animală	11—13	10—18
AMINE-220	Carbide Chemicals Corps	Oleină		18

Observație : Cu X s-a notat un număr ce are diverse valori și semnificații de la firmă la firmă.

agenți de uniformizare pentru fibre, faze staționare în cromatografie, agenți de finisare în industria textilă, agenți de dispersie, bactericide, detergenți, aditivi pentru lacuri, vopsele, pigmenți.

Este de remarcat faptul că polietoxilatele aminelor grase pot fi utilizate atît la temperatură normală, cît și la temperaturi ridicate [5, 18].

Uneori se utilizează amestecuri de produși de polietoxilare și amine grase, săruri cuaternare de amoniu etc., amestecuri ce prezintă proprietăți îmbunătățite [12]. De asemenea, se pot utiliza produșii de polietoxilare pe bază de amine grase, fie ca atare, fie ca soluție în alcooli inferiori, fie sub formă de săruri cu acizii minerali sau organici, ce prezintă proprietăți tensioactive noi. Dintre aceste preoprietăți se menționează, doar solubilitatea, respectiv dispersabilitatea în apă sau uleiuri, proprietăți ce determină domeniul de utilizare.

Principalele aplicații practice ale produselor tensioactive pe bază de amine grase polietoxilate sînt în :

— *industria chimică* — aditivi în procesele de polimerizare, substanțe active în fabricarea detergenților, emulgatorilor [16, 23];

— *industria textilă-auxiliare* în procesele de finisare [19, 22];

— *industria de extracție a țițeiului*; [5, 15];

— la forarea sondelor (agenți de oleofilizare);

— acidizarea sondelor (inhibitori de coroziune);

— *industria de prelucrare a produselor petroliere*, [15, 17, 18, 21, 27];

— la coloanele de distilare DAV (inhibitori de coroziune);

— combustibili lichizi și uleiuri minerale (aditivi pentru combaterea depunerii gumelor);

— *industria de lacuri și vopsele* — pentru ameliorarea calității: anti-rugină, mărirea gradului de dispersie a pigmenților [24, 25];

— *industria minieră* — în procesul de flotație a minereurilor [5];

— *industria de construcții de mașini* — (protecție temporară, agenți de hidrofobizare) [5];

— *construcții de drumuri* — la fabricarea emulsiilor de bitum [6];

— *industrii diverse* — tratamentul anticorosiv al circuitelor de apă și abur [14, 20].

Un număr însemnat de firme străine oferă spre vînzare produse pe bază de amine grase polietoxilate,

tocmai ca urmare a importantelor utilizări avantajoase pe care le prezintă acestea. Firme și întreprinderi străine posedă centre puternice de cercetare pentru sinteza de produselor acest tip, precum și pentru studiul posibilităților de valorificare industrială a lor. Acest domeniu de cercetare prezintă o noutate științifică și tehnică, spre care se concentrează din ce în ce mai multe forțe.

completă; tehnologiile de fabricare a diferiților produși polietoxilați sînt foarte asemănătoare chiar dacă se pornește de la materii prime diferite din punct de vedere chimic (amine, alcooli, acizi, amide etc.) Acest lucru aduce un nou avantaj, din punct de vedere constructiv, privind perspectivele de fabricare a produselor de polietoxilare, prin faptul că pe aceeași instalație există posibilitatea de a se sintetiza un

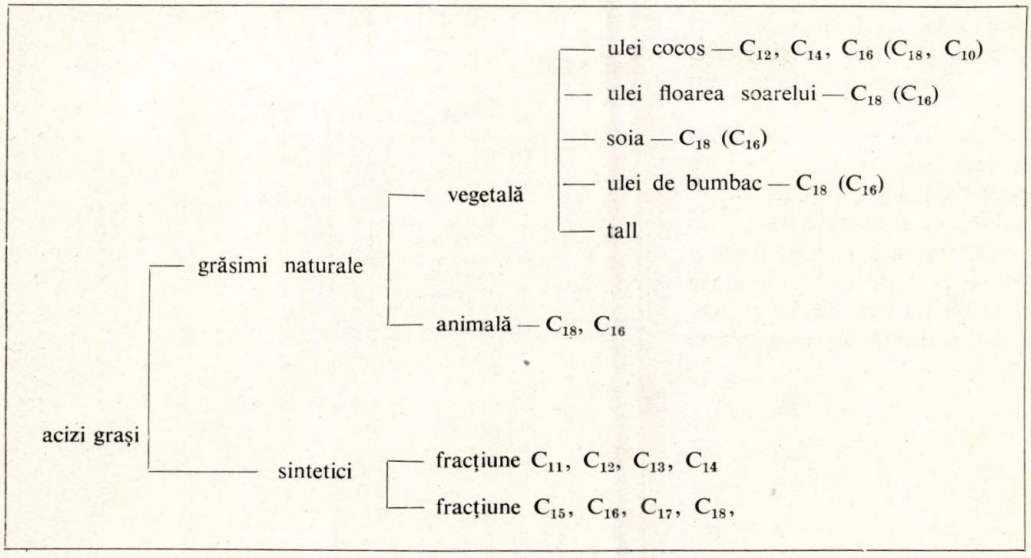


Fig. 1. *Surse de acizi grași folosiți la fabricarea aminelor.*

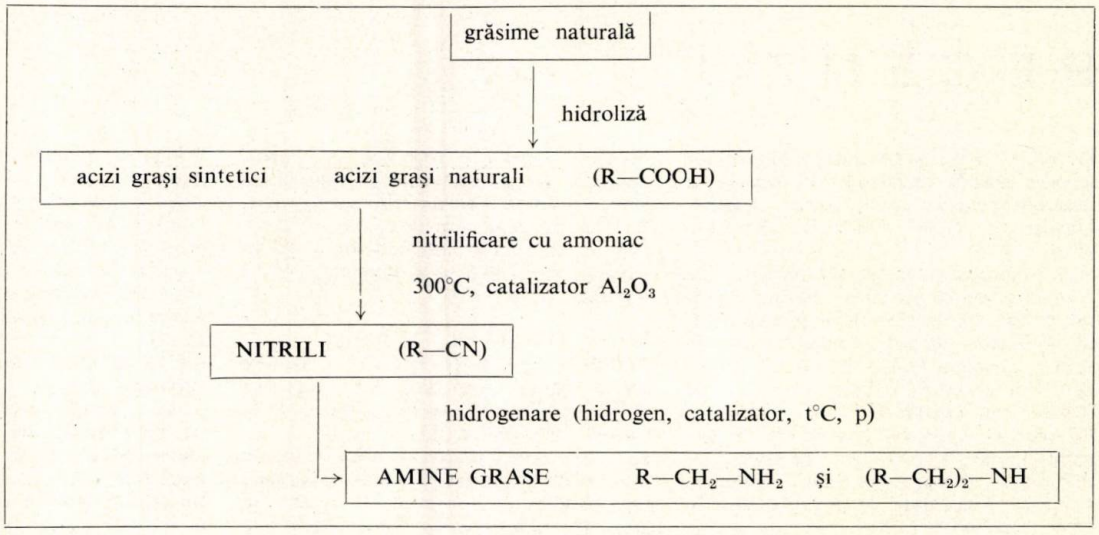


Fig. 2. *Schema fabricării aminelor grase.*

Principalele produse comerciale pe bază de amine grase etoxilate sînt prezentate în tabela 1.

Din această tabelă rezultă că aminele grase, materie primă în sinteza produșilor de polietoxilare, se obțin din acizii grași fie de origine naturală (rezultați prin hidroliza grăsimilor naturale), fie de proveniență sintetică.

Acizii grași pot proveni din diverse surse, [15,18,26] astfel:

Aminele grase se obțin din acizii grași printr-un șir de operațiuni prezentate în figura 2.

La aceste amine se adiționează un număr variabil de moli de oxid de etilenă [7—10], prin care se obțin produsele de polietoxilare

Fabricarea la scară industrială a produselor de polietoxilare pe bază de amine, se realizează în instalații relativ simple, cu posibilități de automatizare

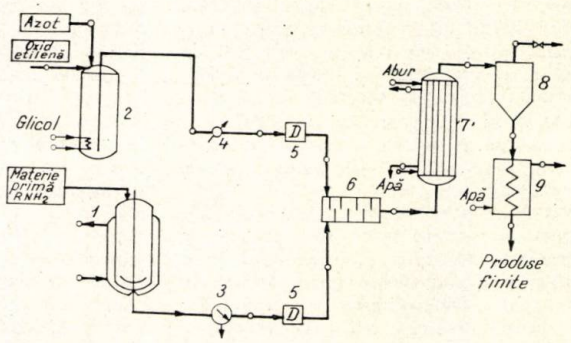


Fig. 3. Schema instalației continue de etoxilare:

1 — rezervor pentru materie primă ($R—NH_2$); *2* — dozator pentru oxid de etilenă; *3* — filtre pentru materia primă; *4* — răcitor pentru oxid de etilenă; *5* — pompe dozatoare; *6* — agitator cu circulație; *7* — reactor tubular, înfășurat pe un răcitor tubular; *8* — colector intermediar de produs finit; *9* — răcitor pentru produs finit.

număr variat de sortimente, în funcție de necesități.

Principial, aparatura poate fi cu funcționare discontinuă sau continuă, aceasta din urmă oferind condiții optime de obținere a unei productivități ridicate. O schemă de principiu a unei instalații continue de etoxilare este reprezentată [4] în figura 3.

Tehnologia aplicată în această instalație constă în amestecarea materiei prime lichide cu catalizator, uscarea acesteia, amestecarea cu oxid de etilenă și realizarea sintezei la temperaturi între 90 și 180°C și presiuni între 5 și 100 at. Procedeele necesită un schimb eficient de căldură.

Dificultățile tehnologice sînt legate doar de exploatarea instalațiilor la presiuni mari și în condiții de deplină securitate, deoarece oxidul de etilenă este o substanță toxică, inflamabilă și explozivă [11].

La noi în țară există posibilități de realizare a sintezelor produselor tensioactive pe bază de amine grase polietoxilate, avînd asigurată atît baza de materii prime, cît și instalații în care se pot sintetiza aceste produse.

Bibliografie

1. Schick, M. Nonionic Surfactants, Edward Arnold Publ. (Ltd.), Londra, Marcel Dekker Inc. New York, 1967.
2. Vaicum, L. M. Biodegradabilitatea detergenților, Ed. Academiei R.S.R., 1971.
3. Anastasiu, S. și Jelescu, E. Detergenți și alți agenți de suprafață, București, Ed. tehnică, 1968.
4. Pasternak, I. și colab. În: Chemie, **24**, 1971, p. 53–58.
5. Drimuș, I. și colab. Inhibitori de coroziune, București, Ed. tehnică, 1969.
6. * * * Brevet S.U.A. 2690978, 1954.
7. Komori, S. și Karaki, T. (Univ. Osaka) În: Kogyo Kagaku Zasshi, **62**, 1969, p. 538.
8. Komori, S. și colab. În: Techn. Repts Osaka Univ., **6**, 1956, p. 387.
9. Sauders, H. L. și colab. În: J. Amer. Oil Chem. Soc., **46**, nr. 3, 1969, p. 167.
10. * * * Brevet francez 1341843, 1961.
11. Zimocov, P. V. și colab. Oxidul de etilenă, Moscova, 1967.
12. * * * Brevet francez 1477779, 1966.
13. * * * Brevet SUA 3219114, 1965.
14. * * * Brevet SUA 3203904, 1962.
15. * * * Brevet german 302393, 1962.
16. * * * Brevet britanic 891901, 1957.
17. * * * Brevet S.U.A. 2753303, 1955.
18. * * * Brevet francez 1112514, 1956.
19. Yoshio Hemato, Yukagaku, **8**, 1959, p. 35.
20. * * * Brevet S.U.A. 3209904, 1965.
21. * * * Brevet francez 1259531, 1961.
22. * * * Brevet german 767843, 1954.
23. * * * Brevet S.U.A. 3223644, 1965.
24. * * * Brevet belgian 613777, 1962.
25. * * * Brevet britanic 892258, 1962.
26. * * * Brevet francez 1341843, 1962.
27. * * * Brevet S.U.A. 3232874, 1966.

■ ■ ■

RECENZII

G. BRIEGER: **A laboratory manual for modern organic chemistry**. Un manual de laborator pentru chimia organică modernă Harper et Row, Publischers/London. 1969 223. p.

Autorul tratează problemele practice ale chimiei organice moderne, punînd accentul pe descrierea efectuării experiențelor de laborator. Scopul manualului este de a face cunoscut cititorului acele condiții care sînt necesare sintezei unui compus organic sau determinării unui mecanism de reacție. Cititorul găsește în fiecare capitol sinteze și experiențe de grad și de dificultate diferită, pe care aspectele teoretice prezentate le completează în mod organic.

Cartea poate fi divizată în două părți mari. În prima parte sînt prezentate proprietățile substanțelor organice, purificarea și identificarea lor prin metode clasice și prin metode moderne fizico-chimice, cum sînt spectrul U.V., I.R., R.M.N. și spectrometria de masă.

În această parte este prezentată și o descriere detailată a diferitelor metode cromatografice.

În a doua parte se tratează principalele tipuri de reacție, cum sînt: reacțiile de eliminare, înlocuire, adiție, oxidare și reducere, exemplificate prin sinteze. În capitolul „Determinarea mecanismului reacțiilor organice", cititorul face cunoștință cu practica urmăririi cineticii reacțiilor și determinării constantelor HAMMETT.

Fiecare capitol este precedat de o introducere în care se indică teoria tipului de reacție și se dau indicații bibliografice la zi. În două capitole separate se descriu unele sinteze din clasa substanțelor organometalice și cei mai semnificativi polimeri organici.

CONSTANȚA GHEORGHIU: **Aspecte noi în sinteza anorganică.** Ed. didactică și pedagogică, București, 1971, 314 p. format 200×140 mm.

Lucrarea este consacrată unui domeniu modern de cercetare în chimia anorganică, ocupîndu-se în principal de reacții în solvenți neapoși. Ea completează o lipsă în literatura noastră de specialitate punînd la îndemîna cercetătorilor și doctoranzilor din sectorul anorganic o lucrare de ansamblu, bazată pe o bogată literatură pusă la zi.

Materialul expus într-o manieră care se distinge prin claritate și sistematizare se referă la reacțiile care au loc în solvenții neapoși, ca: amoniacul lichid, tetraoxidul de diazot lichid, bioxidul de sulf lichid și halogeni ori acizii halogenați și halogenuri. Tipurile de reacții care au loc în aceași solvenți, diferite de cele în mediu apos datorită proprietăților specifice fiecărui solvent studiat, sînt examinate cu competență. Datele de literatură sînt judicios analizate, iar mecanismele de reacție și formarea complecșilor sînt studiate critic în fiecare caz.

Reține atenția că numeroasele date ale diferitor autori privitoare la procesele care au loc în acești solvenți sînt comparate între ele și se deduc concluziile posibile atunci cînd în literatură nu este elucidat un anumit proces, sau structura unui anumit compus.

Se subliniază sintezele unor compuși noi, cu proprietăți importante, autoarea insistînd și asupra laturii aplicative.

Capitole speciale sînt consacrate unor compuși anorganici folosiți ca reducători de mare eficacitate, fotoconductori sau materiale refractare. Dintre aceștia boranații și alanații (reducători recunoscuți) folosiți în sinteza a numeroși compuși ai borului sau aluminiului au constituit o preocupare deosebită. Sînt indicate reacțiile de sinteză a boranilor, borazanilor, esterilor acizilor alchil(tio) borici pornind de la boranați alcalini, respectiv obținerea acestora din urmă prin reacția alanaților cu halogenurile de bor. Diverse metode de preparare a hidrurilor complexe ale metalelor tranziționale și proprietățile chimice ale acestora completează capitolele consacrate hidrurilor.

Dintre produsele refractare se expun borurile, carburile, siliciurile și azoturile, dar într-o formă succintă.

Bogata bibliografie citată ușurează munca celor ce se orientează în acest interesant și nou domeniu al chimiei anorganice.

● ● ●

I. Vartolomei, L. Ciobanu, I. Braşoveanu, I. Melichian

Influenţa modului de preparare asupra activităţii catalizatorilor pentru conversia oxidului de carbon, de înaltă şi joasă temperatură*

Cunoscut încă de la sfîrşitul secolului al XIX-lea [1] şi supus unor continue perfecţionări, cercetarea catalizatorului pe bază de oxid de fier pentru conversia oxidului de carbon, la înaltă temperatură, constituie încă un obiect de cercetare.

Activitatea optimă a fost atribuită fazei cristalografice, ca, de exemplu, oxidului feric gama [2], goethitului [3] sau microstructurii magnetitelor obţinute prin reducere [4]. Un rol important îl joacă oxizii de crom, considerîndu-se că magnetita poate forma cristali micşti cu spinelul $FeCr_2O_4$ [5]. Activitatea catalitică creşte cu mărirea conţinutului de Cr_2O_3 pînă la 14%. Pînă la această concentraţie, se formează un sistem monofazic al unei soluţii solide $Fe_3O_4 - Cr_2O_3$, cu o reţea cristalină tip spinel. De această dată, faza activă este considerată soluţia solidă, iar adăugarea Cr_2O_3 are ca efect formarea unei structuri poroase fine, cu procentajul maxim de pori în domeniul de raze de la 100 la 200 Å, în timp ce la Fe_2O_3 pur, acestea variază între 250 şi 650 Å [6]. Structura optimă a porilor catalizatorilor industriali trebuie să includă o gamă largă de valori, majoritatea porilor avînd razele cuprinse între 125 şi 20 000 Å [7].

Alţi autori [8], consideră că activitatea catalitică specifică este independentă de conţinutul de crom, acesta jucînd numai rolul de stabilizator al suprafeţei.

În alte lucrări se remarcă o influenţă variabilă a activităţii catalitice în urma măririi procentajului de oxid de crom [9]. În sfîrşit, este de asemenea admis că Cr_2O_3 nu contribuie la mărirea activităţii catalitice, fiind doar un promotor textural ([10]. În catalizatorii industriali conţinutul de crom variază între 7 şi 11% [1,11].

Alte adaosuri au o importanţă neînsemnată asupra activităţii.

Metoda de preparare are o influenţă mai mare decît modificarea compoziţiei [12], deoarece poate influenţa structura cristalină, distribuţia promotorului, natura suprafeţei şi a porilor.

Se ştie, de exemplu, că doi catalizatori cu o compoziţie chimică identică pot avea activităţi diferite în funcţie de dimensiunile porilor [13]. Este cunoscută, de asemenea, importanţa acordată de Boreskov structurii poroase neomogene [14,15]. În general, structura porilor poate afecta toate entităţile importante, ca: energia de activare, ordinul reacţiei, efectele de selecţie şi otrăvire [16].

Diferitele metode de preparare duc la tipuri de catalizatori pentru care au fost deduse, prin studii cinetice, diferite mecanisme de reacţie, dintre care amintim pe cele mai reprezentative.

Tipul I s-ar caracteriza prin oxidarea şi reducerea alternativă a suprafeţei oxidului parţial redus [17—19]. În reacţiile de tipul II, mecanismul ar consta din reacţia superficială între ambii reactanţi adsorbiţi [20—22]. La mecanismul de tipul III [23—27], în stare adsorbită se află numai oxigenul provenit din disocierea apei.

Această situaţie se reflectă, desigur, în industria catalizatorilor. În momentul de faţă, instalaţiile lucrează cu catalizatori, care, în stare neredusă, se prezintă ca α-Fe_2O_3, ca formă spinelică sau ca amestec; pierderile la calcinare pot fi peste 16% sau infime; suprafaţa specifică a catalizatorilor variază între 12 şi 100 m^2/g.

În general, catalizatori cu proprietăţi fizico-structurale foarte diferite pot avea activităţi aproape identice, în timp ce catalizatori foarte puţin deosebiţi fizico-structural se pot comporta foarte diferit din punctul de vedere al activităţii.

În aceste condiţii, cunoaşterea cît mai exactă a fenomenelor care au loc în timpul procesului catalitic ar putea duce la obţinerea unui catalizator optim.

În acest scop au fost întreprinse studii, comunicate parţial în lucrarea de faţă, atît pentru catalizatorii de înaltă temperatură (CIT), cît şi pentru cei de joasă temperatură (CJT).

Conversia oxidului de carbon cu vaporii de apă fiind o reacţie exotermă, era necesar un catalizator cu viteză suficientă de reacţie la temperaturi joase. Acest deziderat a fost atins la 32 de ani, după ce Larson, în 1931, obţinea patentul pentru primul catalizator de joasă temperatură [28, 29]. Astfel, s-a elaborat o mare varietate de tipuri de catalizatori, avînd ca substanţe active oxizi de cupru şi zinc [30], catalizatori pe bază de cupru activat cu crom [31], amestec de CuO, Cr_2O_3 şi ZnO [32], cupru pe suport ZnO şi Al_2O_3 [33].

Actualii catalizatori industriali conţin diferite adaosuri, ca: Fe_2O_3, MgO, NiO, MnO etc., care pot lipsi din alţi catalizatori cu o activitate practic identică, aceste adaosuri putînd fi considerate cel mult ca promotori texturali. De altfel, $Al(OH)_3$ şi $Mn(OH)_2$ sînt consideraţi stabilizatori [34].

Menţionăm faptul că efectul CO_2 este neglijabil faţă de constanta de viteză a reacţiei directe în cazul CJT [29], intervenind numai cu puterea —0,2 a pre-

* Lucrare prezentată la al 39-lea Congres internaţional de chimie industrială, Bucureşti, 7.IX.1970.

Tabela 1

PARTEA EXPERIMENTALĂ

S-au preparat următoarele tipuri de catalizatori:

Tipul	Nr. probei	Metoda de preparare
I IT		Precipitare cu soluție de $K_2Cr_2O_7$ și NH_4OH a soluției de $FeSO_4$.
	1	Precipitatul a fost spălat cu soluție slab amoniacală ($pH = 8$), iar suspensia barbotată cu aer în timpul spălării.
	2	La fel ca la proba 1, însă barbotat cu azot.
	3	Precipitatul a fost spălat cu apă la 90—100°C, fără barbotoare, însă cu agitare mecanică.
II IT	1	Coprecipitare cu hidroxid de amoniu la $pH = 8$ a unei soluții de azotat de fier și crom.
	2	Precipitare lentă după același procedeu ca la II IT 1
III IT	1	Tratare termică la 190°C a unui amestec de oxid de fier cu soluție de bicromat de amoniu [49].
I JT	1	Descompunerea termică a precipitatului de cromat dublu complex de amoniu-cupru și amoniu-zinc [50].
II JT	1	Descompunerea termică parțială a carbonaților de cupru, zinc, crom, bariu [51] pe suport de trihidrat de aluminiu.
	2	Descompunerea termică lentă în curent de N_2 a acetatului de Cu depus pe un amestec de carbonați parțial descompuși ca la tipul II JT 1.

CARACTERISTICILE TEXTURALE ÎN STARE NEREDUSĂ (n) ȘI DUPĂ FUNCȚIONARE (r):

Tipul	Ssp, m^2/g	V_p, cm^3/g	Domeniul maxim de pori		Observații
			raza Å	%	
I IT 1(n)	116	0,291	75—300	96,3	
I IT 1(r)	38	0,194	75—300	92,5	Activat cu $N_2 + H_2O$, funcționare cu gaze de lucru ind. (g.l.i.)
I IT 2(n)	85	0,328	75—300	94,2	
I IT 2(r)	62,5	0,330	75—300	88,0	Activat cu $N_2 + H_2O$ (nepiroforic)
I IT 2(r)	64,5	0,181	75—300	94,2	Activat cu H_2 (piroforic)
I IT 3(n)	96	0,166	75—500	91	
I IT 3(r)	16	0,198	100—500	89	Activat cu g.l.i. (după 180 ore de lucru) *
II IT 1(n)	230	0,057	1 000—8 150	46	
II IT 1(r)	26	0,166	1 000—18 700	30	Activat cu $N_2 + H_2O$
II IT 2(n)	220	0,056	1 000—18 700	71,5	
II IT 2(r)	38	0,212	75—75 000	100	Activat cu $N_2 + H_2O$
II JT 1(n)	43	0,194	75—300	93,7	Pe suport de trihidrat de alumină
II JT 2(r)	22	0,430	1 000—37 500	62,4	Fără suport (după 60 ore de lucru)

* Literatura indică scăderi de suprafață de pînă la 5,5—6 m^2/g după 4000 ore de funcționare [52].

Din tabelă rezultă că la catalizatorii tip I IT majoritatea porilor (peste 90%), atît în stare nereducă, cît și redusă se află în domeniul razelor 75—500 Å; catalizatorul II IT 1 are 46% din pori în domeniul 1000—8000 Å (în stare nereducă).

În cazul catalizatorului II JT 2 (r) volumul de pori este foarte mare și se află deplasat în domeniul de raze 1000—37 500 Å.

siunii parțiale a CO_2 în ecuația de viteză a reacției directe [35].

Față de cele expuse s-au făcut încercări de activitate a unor catalizatori preparați și preactivați prin metode diferite — preactivarea făcînd parte integrantă din prepararea catalizatorilor. Aceasta, deoarece, preactivarea sau formarea, prin specificul ei, determină în final activitatea și selectivitatea catalizatorilor [36]. Însuși amestecul de reacție interacționează cu catalizatorul solid, ceea ce duce la o substanțială schimbare a stratului superficial [37] și chiar a masei de catalizator.

Folosirea unor tehnici de investigație din ce în ce mai complexe a făcut posibilă descoperirea unor compuși nestoichiometrici, ca, de exemplu, $Fe_{3-z}O_4$ și $Fe_{3+w}O_4$ [38], mobilitatea oxigenului monoatomic în interiorul rețelei [39], difuziunea cationilor în rețea [40—43]. Spectroscopia M ö s s b a u e r [44], a dus la descoperirea virtuală a unui compus de suprafață tip carbonat de fier; informații foarte utile s-au obținut

utilizînd difracția electronilor de joasă energie [45]. De remarcat că noile tehnici de investigație a făcut posibilă obținerea unor rezultate experimentale noi, pe baza cărora se admite astăzi existența mai multor tipuri diferite de centri activi [46, 47], putînd exista, chiar pentru cele mai simple reacții, cîteva căi ale activității catalitice [48].

Caracteristici structurale și mecanice

Pentru a determina structura fazică a catalizatorilor s-a făcut analiza de fază röntgenografică în stare neredusă și după funcționare. În acest scop s-a folosit radiația Cr K-α. Röntgenogramele au fost obținute cu un aparat tip URS-60. Pentru a căpăta informații despre eficacitatea promotorului, s-a determinat dimensiunea medie a cristalitelor în stare redusă (după funcționare). Folosind metoda Straumanis [53], s-a determinat constanta de rețea pentru catalizatorii studiați, înainte și după funcționare.

Catalizatorul tip I IT după uscare la 120°C dă spectrul de difracție caracteristic magnetitei și formei α-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$, acesta din urmă avînd liniile cele mai intense foarte slabe. Catalizatorul tip II IT pînă la temperatura de 400°C dă röntgenograme caracteristice substanțelor amorfe, prezentînd două maxime largi (halouri) care, după poziția lor, pot fi atribuite magnetitei sau fazei gama-Fe_2O_3 în formare. La 435°C, spectrul de difracție prezintă linii nete, bine conturate și intense, aparținînd exclusiv formei α-Fe_2O_3. După funcționare, toate tipurile de catalizatori dau spectrul de difracție caracteristic magnetitei.

Înainte de funcționare, constanta de rețea a magnetitei pentru probele I IT 2 este 8,340 Å. După funcționare, catalizatorii de acest tip, activați cu azot și vapori de apă, au constanta de rețea 8,388 Å, în timp ce pentru catalizatorul redus cu H_2, aceasta este de 8,370 Å.

Dimensiunile medii ale cristalitelor după funcționare se situează în jurul valorilor 180—200Å pentru catalizatorul tip I IT și 280—300 Å pentru catalizatorul tip II IT.

Deși conținutul de Cr_2O_3 este în jur de 10%, acesta nu dă linii de difracție nici chiar după funcționare. Atît acest fapt, cît și variația constantei de rețea au sugerat ideea unei soluții solide în sistemul Cr_2O_3—Fe_3O_4, fapt semnalat, de altfel, în literatură [54].

Cît privește catalizatorul de joasă temperatură preparat prin descompunerea termică parțială a carbonaților de Cu, Zn, Cr, Ba [51], acesta dă un spectru de difracție în care sînt prezente liniile alfa-cristobalitului, respectiv ale aluminei, după cum suportul este diatomită sau alumină, și liniile oxidului de cupru sub formă de tenorit. După funcționare, liniile oxidului de cupru dispar din spectrul de difracție și apar în schimb liniile cuprului, menținîndu-se, bineînțeles, liniile suportului. Dimensiunea medie a cristalitelor de cupru calculate după linia (111) este circa 500Å, indiferent de natura suportului. Catalizatorul preparat în acest mod, avînd ca suport trihidratul de alumină sub formă de hidrargilit, după calcinare la 280°C dă o röntgenogramă pe care sînt prezente numai liniile monohidratului de alumină sub formă de boehmit.

Catalizatorul preparat prin descompunerea termică lentă în curent de azot a acetatului de cupru, înainte de funcționare, prezintă pe röntgenogramă numai liniile acetatului de cupru, care după aceea dispar și apar liniile cuprului. Și de această dată linia cuprului dată de planul (111) are aceeași semilărgime, deci dimensiunea medie a cristalitelor de cupru este aceeași.

Judecînd după fondul destul de ridicat al röntgenogramelor catalizatorilor de joasă temperatură în toate cazurile și luînd în considerație toți factorii care contribuie la creșterea fondului, rezultă că în acești catalizatori există și faze în care gradul de ordonare reticulară este foarte scăzut.

Proprietățile mecanice se prezintă astfel: catalizatorul tip I IT are o rezistență la compresiune de 150—250 kg/cm² și o tasare de 10% după 16 ore de funcționare, în timp ce la tipul II IT 1, tasarea atinge 25% după același interval de timp, rezistența inițială la compresiune fiind de 370 kg/cm². Tipul II IT 2 are o rezistență de numai 68 kg/cm².

Activitate catalitică

Încercînd activitatea acestor catalizatori, s-a urmărit să se constate care sînt factorii determinanți ce contribuie la obținerea unui catalizator optim și ce factori influențează aceasta în mod negativ.

În lucrarea de față au fost selectați catalizatorii care au prezentat activitate maximă. În cursul cercetărilor s-a constatat, după cum se va arăta, că există două tipuri de comportări în ceea ce privește activitatea catalitică, în funcție de modul cum a fost preparat catalizatorul, incluzînd în aceasta, așa după cum s-a menționat, și metoda de activare utilizată.

În figurile 1—9 sînt date rezultatele obținute.

Discuția rezultatelor experimentale

Din analiza datelor din figura 1—9 rezultă o serie de observații importante, și anume:

— în anumite cazuri (curba 14, catalizator tip II IT 1) suprafața specifică mare duce la o activitate ridicată în domeniul temperaturilor mai mici, fapt constatat și de alți autori [55], fără ca acesta să fie factorul hotărîtor;

— catalizatorii cu texturi similare pot avea aceeași activitate, deși alcătuirea fazică în stare neredusă este diferită. Aceasta s-a constatat comparînd, de exemplu, activitatea catalizatorului I IT 1 cu structura spinelică cu a unui catalizator din import cu o suprafață specifică și o distribuție a porilor similare, însă, avînd ca fază cristalografică predominantă forma α-$Fe_2O_3 \cdot H_2O$;

— temperatura minimă de lucru la care reacția devine stabilă, avînd valoarea de 450°C în cazul curbei (*7*), se deplasează la 400°C în cazul în care se schimbă compoziția gazului de lucru (curba *8*), păstrîndu-se același raport abur-gaz și aceeași viteză volumetrică și lucrîndu-se în continuare pe același catalizator. Pentru comparație pot servi rezultatele experimentale reprezentate de curbele (*16*) și (*17*),

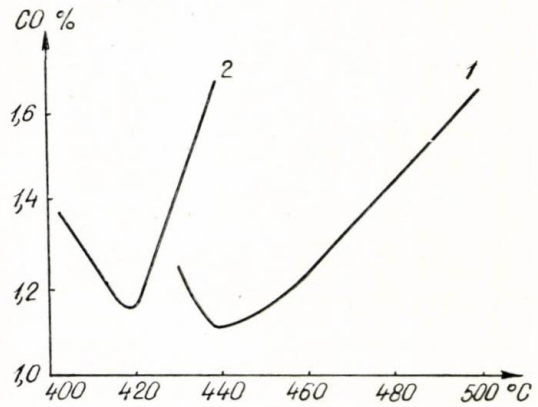


Fig. 1. Influența activării asupra catalizatorului I IT 1:
1 — activat cu $N_2 + H_2O$ și încercat cu *g.l.i.* cu $a = 22,2$, $r = 1,867$ și $w = 1100$; *2* — activat cu H_2 și încercat cu *g.l.i.* cu $a = 23,4$, $r = 2,32$ $w = 1150$.

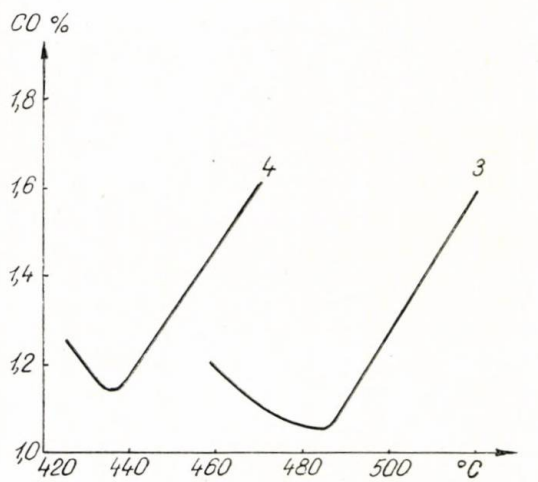


Fig. 2. Influența activării asupra catalizatorului I IT 2:
3 — activat cu $N_2 + H_2O$ și încercat cu *g.l.i.* cu $a = 22,5$, $r = 2,18$ și $w = 1126$; *a* — activat cu H_2 și încercat cu *g.l.i.* cu $a = 21,9$, $r = 1,93$ și $w = 1110$.

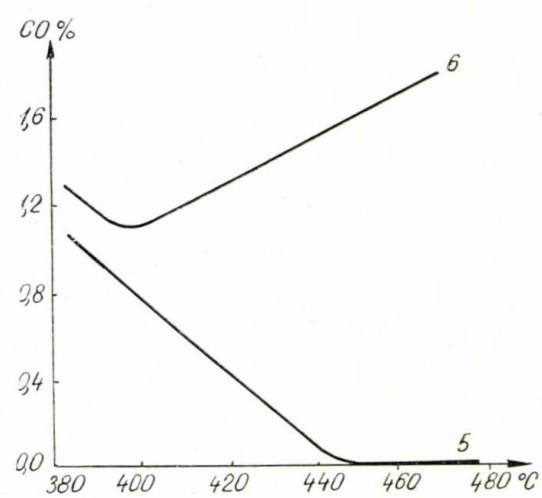


Fig. 3. Influența activării asupra catalizatorului I IT 3 granulat:
5 — activat și încercat cu 20% CO + 80%N_2 cu $r = 1,5$ și $w = 600$ (experiența a durat 192 ore); *6* — activat cu H_2 și încercat cu 20% CO + 70%H_2 + 10%N_2; $r = 1,5$ și $w = 600$.

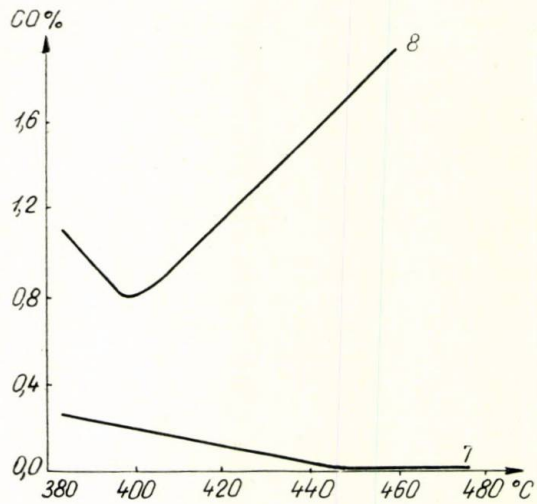


Fig. 4. Influența schimbării gazului de lucru asupra activității aceluiași catalizator I IT 3 pastilat:
7 — activat (16 ore la 375°) și încercat cu 19,4%CO + 80,6%N_2 $r = 1,67$ și $w = 615$; *8* — continuarea experienței (7) pe același catalizator cu *g.l.i.* $a = 23,4$, $r = 1,61$ și $w = 600$.

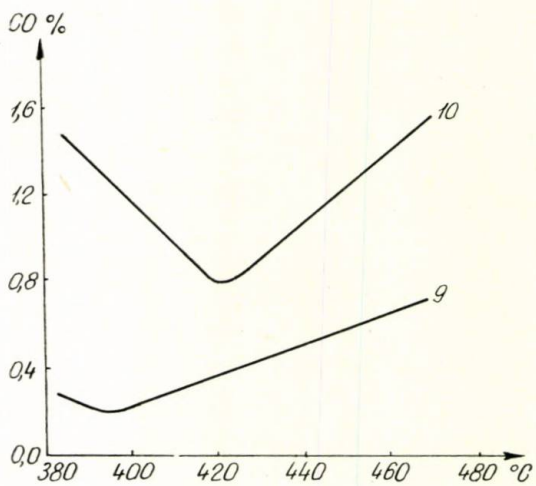


Fig. 5. Influența vitezei volumetrice și a raportului abur-gaz asupra activității catalizatorului I IT 3:
9 — activat și încercat cu *g.l.i.* cu $a = 23$, $r = 3,48$ și $w = 157$; *10* — în continuarea lui (*9*) cu $a = 23,6$, $r = 2$ și $w = 1160$.

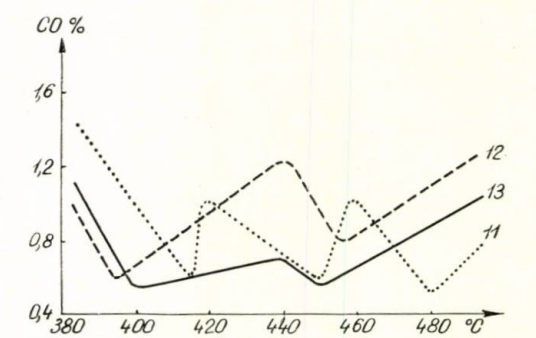


Fig. 6. Domenii de lucru cu mai multe minime pe catalizatorul I IT 3. (Experiențele 9—13 s-au făcut pe aceeași probă în cadrul unui ciclu de 180 ore):
11 — continuarea lui (*10*) cu $a = 24$, $r = 2,89$ și $w = 693$; *12* — continuare cu $a = 23,4$, $r = 2,94$ și $w = 655$; *13* — continuare cu $a = 23,0$, $r = 3,0$ și $w = 765$.

la care, în aceeași situație pe catalizatorul III IT 1, minimul rămîne constant;

— mici deosebiri în metoda de preparare pot deplasa temperatura minimă de lucru cu 45°C, lucrîndu-se în aceleași condiții (curbele *1* și *3*).

— două porțiuni din catalizator din aceeași șarjă, supuse încercării activității, după activare cu gaze diferite, dau temperaturi minime de lucru distanțate cu 50°C (curbele *3* și *4*);

— fenomenul se repetă și pe tipurile II IT 1 și II IT 2 (curbele *14* și *15*) unde, utilizîndu-se aceleași gaze pentru activare, se obțin diferențe de 74°C datorită diferențelor în metoda de preparare, nefiind excluse nici unele influențe datorită îmbătrînirii diferite a gelurilor în timpul spălării;

— pentru rapoarte abur-gaz în jur de 3 și viteze volumetrice cuprinse între 655 și 765h^{-1}, s-a constatat că pot exista două sau mai multe temperaturi minime de lucru (curbele *11*, *12*, *13*), în loc de un singur minim (curbele 9 și 10), toate aceste încercări (9—13) fiind făcute în continuare pe același catalizator (I IT 3);

— catalizatorul II JT 2 a avut o temperatură minimă de lucru la 400°C (curba *18*, fig. 9). În legătură cu aceasta se remarcă faptul că depunerea Cu fin, provenit din descompunerea acetatului de cupru, la suprafața catalizatorului, ar putea fi cauza ridicării temperaturii minime de lucru de la 175—230°C (temperaturi obținute pentru catalizatorul de joasă temperatură) la 400°C. Depunerea preferențială la suprafața catalizatorilor este semnalată de literatură [56]. În cazul catalizatorilor tip II JT 1 [51, 57], precipitarea simultană și descompunerea termică a carbonaților bazici de Cu și Zn dau un carbonat mixt de structură uniformă, ce se transformă într-un amestec fin dispersat din CuO și ZnO. Or, se știe că prin funcționare CuO este redus parțial la Cu, existînd o dependență a activității catalitice de mărimea cristalitelor de Cu [58]. Pentru a preîntîmpina reducerea completă a oxidului, știindu-se că reducerea decurge mai repede decît oxidarea [59] și că bariul are un efect stabilizant [60, 61], catalizatorii menționați [50, 51] conțin Ba. Activitatea catalizatorilor de joasă temperatură a fost atribuită soluțiilor solide de cromiți de Cu și Zn [62] și formării particulelor fine de Cu printre particulele de ZnO [63], fiind proporțională cu suprafața Cu, atît în prezența, cît și în absența ZnO [33];

— catalizatorii pe bază de cromiți [50], cît și pe bază de carbonați [51] descompuși parțial la oxizi, la compoziții identice exprimate în oxizi sau elemente, manifestă aceeași activitate catalitică, condiția esențială fiind un amestec intim și un tratament termic adecvat;

— existența a două sau mai multe minime de lucru, pentru aceeași compoziție chimică a masei de catalizator, în funcție de unele diferențe în metoda de preparare, de compoziția gazelor de activare sau de schimbarea compoziției gazelor de lucru, presupune existența a doua mecanisme diferite de reacție, care au loc concomitent într-un raport specific condițiilor de lucru și care se manifestă predominant în anumite situații.

Studiile autorilor în această problemă au ca scop perfecționarea catalizatorilor industriali și a proceselor în care sînt utilizați [64].

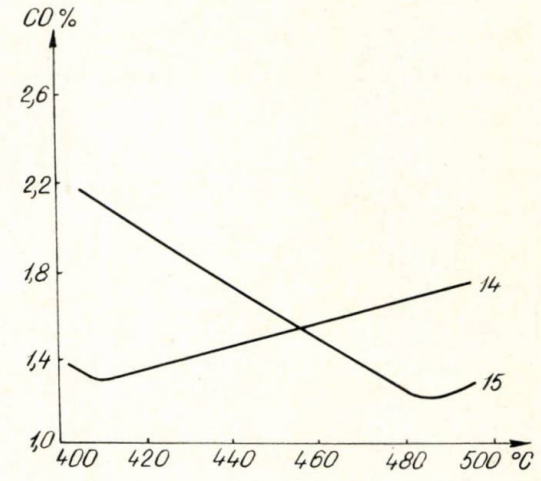


Fig. 7. Influența metodei de preparare:
II IT 1 *14* — activat cu $N_2 + H_2O$ și încercat cu *g.l.i.* $a = 22{,}2$, $r = 2{,}28$ și $w = 1160$;
II IT 2 *15* — activat cu $N_2 + H_2O$ și încercat cu *g.l.i.* $a = 22{,}0$, $r = 2{,}17$ și $w = 1099$.

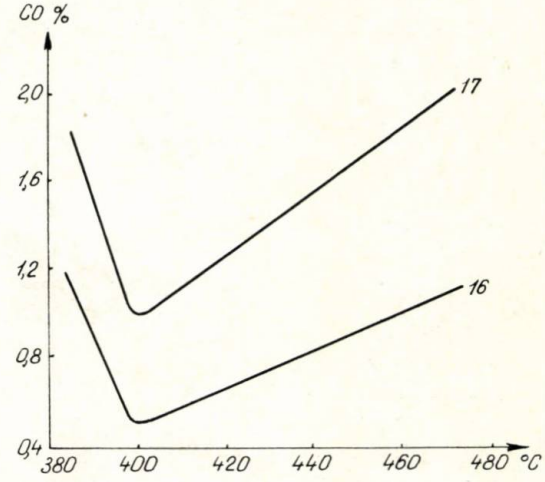


Fig. 8. Influența schimbării naturii gazelor asupra activității catalizatorului III IT 1:
16 — activat și încercat cu 20,2%CO + 79,8%N_2; $r = 1{,}5$ și $w = 600$; *17* — în continuarea experienței (*16*) cu gaze conținînd H_2.

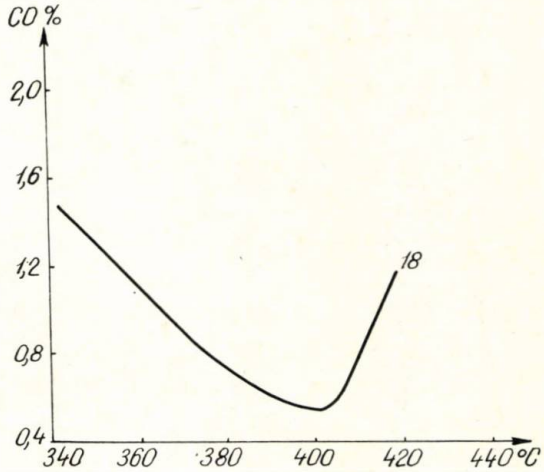


Fig. 9. Comportarea catalizatorului obținut prin descompunerea termică a acetatului de Cu în curent de N_2 (tip II JT 2).

Notă la figuri

a — concentrația de CO, %;
r — raportul între vaporii de apă introduși în instalația dinamică de laborator și gazele de lucru;
w — viteza volumetrică, h^{-1};
g.l.i. — gazele de lucru industriale.

În toate figurile, pe ordonată s-a notat concentrația oxidului de carbon, iar pe abscisă temperatura masei de catalizator.

Bibliografie

1. * * * Bulletin No. C 12-052-Tehnical Bulletin, Catalysts and Chemicals Inc. Louisville, Kentucky.
2. * * * Commonwealth of Australia, Patent Specification 153086, 5 iun. 1951.
3. Gymes, În: Magyar Kémiai Folyoirat, **66,** oct. 1960, p. 381. Chem. Zbl. **22**/1, 1963, p. 8857.
4. Seiyama, T. și Sakai, W. În: Kogyo Kagaku Zasshi **62,** 1959, p. 1500. C.A. **57,** 1962, 14 467.
5. Giua, M. Tratat de chimie industrială, Unione Tipografico, Editrice Torinese, **2,** Torino 1961.
6. Markina, M. I., Boreskov, G. K., Ivanovschi, F. P. și Lyudkovskaya, B. G. În: Kinetika i Kataliz **2,** 1961, p. 867. C.A. **56,** 1962, p. 9 468.
7. Putanov, P., Karaulic, D. și Iovanovic, Z. În: Tehnica (Belgrad), **22,** nr. 4, 1967, p. 682.
8. Mars, P., Corgels, M. J. și Zwietering, P. Actes Intern. Congr. Catalyse 2e, Paris, 1960, **2,** 1961, p. 2429. C.A. **55,** 1961, 23008i.
9. Heinze, H. și Rienäcker, G. În: J. Prakt. Chem. (4)6(278), 1958, p. 315. Chem. Zbl. **21,** 1959, p. 6729.
10. Piesche, O. și Witzmann, H. În: Chem. Technic, **18,** 8, 1966, p. 478.
11. * * * Patent C.S.R. 125057, 26.05.1964—15.05.1967.
12. Atwood, K. și Arnold, M. R. În: Ind. Engng. Chem. 45, febr. 1953, p. 424. Chem. Zbl., **32,** 1956, 8840.
13. Nicolescu, I. V. Criterii teoretice pentru aprecierea activității și alegerea catalizatorilor solizi, Seminarul de cataliză heterogenă, București 1967.
14. Borescov, G. K. și Cesalova, V. S. În: Him Prom. 6, 1960, p. 476.
15. Borescov, G. K. Lucrările celui de-al treilea Congres internațional de cataliză, North-Holland Publisching Company, nr. **1,** Amsterdam 1965, p. 533.
16. Emmet, P. H. Cataliza, Reinhold Publishing Corp, nr. **2,** partea 2-a New-York, 1961.
17. Suenaga, A. În: Kogyo Kagaku Zasshi **64,** 1961, p. 518. C.A. **57,** 1962 2898e.
18. Kato, A. În: Kogyo Kagaku Zasshi **64,** 1961, p. 1766. C.A. **57,** 1962 9269a.
19. Scibria, G. G., Morozov, N. M. și Temkin, M. I. În Kinetika i kataliz **6,** nr. 6, 1965, p. 1057.
20. Atroschtschenko, V. I. și Bibr, B. În: Z. Priklad Khim **32,** 1959, p. 997. C.A. **53,** 1959, 15.735d.
21. Atroschtschenko, V. I. și Bibr, B. În: Ucrain. Chem. J. **27,** 1961 p. 63. Chem. Zbl. **46,** 1965, 14.498—0640.
22. Paratella, A. În: Chim. Ind., **47,** 1, 1965, p. 38.
23. Bohlbro, H. În: Acta Chem. Scand. **15,** 1961, p. 502. C.A. **56,** 2, 1962, 975b.
24. Bohlbro, H. În: Acta Chem. Scand. **16,** 1962, p. 431, C.A. **57,** 1962, 4090d.
25. Bohlbro, H. În: Acta Chem. Scand. **17,** 1963, p. 1001 C.A. **59,** 1963, 8165d.
26. Bohlbro, H. În: J. Catalysis **3,** nr. 3, 1964, p. 207, C.A. **61,** 1964, 4997e.
27. Parravano, G. În: J. Catalysis **8,** 1967, p. 29.
28. Habermehl, R. și Atwood, K. Lucrare prezentată în fața secției de chimie a combustibililor — Societatea chimică americană, 1964.
29. Habermehl, R. și Atwood, K. Lucrare prezentată la Seminarul internațional al Națiunilor Unite relativ la producția de îngrășăminte, Kiev, 1965.
30. * * * Catalysts and Chemicals Inc. Louisville, Kentucky, Catalizator C18 pentru conversia CO la temperaturi joase, prospect 1966.
31. * * * B.A.S.F., Instrucțiuni pentru catalizatorul BTT, 1965.
32. * * * V.E.B. Leuna-Werke, Kontakt 1960, prospect.
33. Campbell, J. S (ICI) Influențele formării și otrăvirii asupra activității catalizatorului de joasă temperatură (52—1). Conferință prezentată în fața „Division of Petroleum Chemistry Inc. American Chemical Society" New York City, sept. 1969.
34. * * * Brevet nr. 1385442, 1965, (GIAP).
35. Topsoe, H. În: Chem. Ind., **94,** 1, 1965, p. 33.
36. Golosman, F. Z., Iakerson, V. I., Alekseev, A. M. și Iliceva, L. M. În: Izvestia Akademii Nauk SSR, seria Himiceskaia, **4,** 1969, p. 837.
37. Boreskov, G. K. În: Kinetica i Kataliz, **10,** 1, 1969, p. 5.
38. Colombo, U., Gazzarrini, F., Lanzavecehia, G. În: Mater Sci. Engrg. 2, nr. 3, 1967, p. 125. Chem. Zbl. 32, 1968, p. 67—0728.
39. Satterfield, Ch. N. În: I.E.C. **61,** nr. 6, 1969, p. 4.
40. Mosskwischewa, A. G. și Tschufarow, G. I. În: Docladi Academii Nauc, SSSR 105, 21/11, 1955, p. 510, Chem. Zbl. 51, 1956, p. 13 959.
41. Colombo, U., Fagherazzi, G., Lanzavacchia, G. și Sironi, G. În: Nature (London), 202, 1964, p. 175, Chem. Zbl. 48, 1964, p. 45—0502.
42. Fagherazzi, G. În: Chim. Ind. **47,** nr. 7, 1965, p. 751.
43. Gallagher, K. J. Feitknecht, W. și Mannweiler, U. În: Nature, 217, 1968, p. 5134; 1118, Chem. Zbl. 12, 1969, p. 71—0769.
44. Suzdalev, I. P., Skarin, A. V. și Jabrova, G. M. În: Kinetika i Kataliz, 101, 1969, p. 218.
45. Ertl, G. În: Chem. Ing. Technic, **41,** 5+6, 1969, p. 289.
46. Weisz, P. B. În: Advances in Catalysis, **13,** 1962, p. 137.
47. Bran, G., Claudel, B. Trambouze, Y., Urbain, H. și Véron, J. C. R. Trebd Seances Acad. Sci., Sct. C 263, 1966, p. 844, Chem. Zbl. 11 (1968), p. 64—0721.
48. Boreskov, G. K. În: Kinetica i Kataliz XI, nr. 1, 1970, p. 5.
49. Vartolomei, I., Melichian, I., Urziceanu, G. și Popa, G. Brevet RSR, 50492, 01.03.1967—28.02.1968.
50. Vartolomei, I., Ștefănescu, C., Iovită, C. și Popa, G. Brevet RSR, 51474, 15.07.1965—05.03.1969.
51. Vartolomei, I., Ștefănescu, C., Iovită, C. și Popa, G. Brevet RSR, 51475, 14.01.1967—01.03.1969.
52. Zsabadka, O. În: Veszpremi Vegyip. Egyet Kozlemen **5,** 1961, p. 33, C.A. **57,** 1962, 5338i.
53. Klug, P. H. și Alexander, E. L., X-Ray Difraction Procedures New York, Willey 1966.
54. Vancini, C. A. La sintesi de l'amoniaca, Milano, 1961, p. 382.
55. Sen, S. P. și Sen Bhaskar În: Technology **5,** nr. 1, 1968, p. 3, C.A. **70,** 5, 1969, 4136n.
56. Kornus, V. M. și Bezprozvannaya, F. A. În: Neftepererabotka i Neftekin, Nauchn-Tekhn Sb, **9,** 1965, p. 8, C.A. **64,** 1966, 16 689a.
57. Hartwig, I. M. și Bathory, J. În: Magy. Asvanyolaj Foldgaz Kiserl Intez Kolem. **9,** 1968, p. 137.
58. Uchida, H. Oba, M., Isogai, N. și Hasegawa, T. În: Bull. Chem. Soc. Jap. **41,**, nr. 2, 1968, p. 479, C.A. **68,** 9, 1968, **81,** 676d.
59. Voronkov, E. S. și Ermakov, A. V. În: Izvest Vyssich Ucebnich Zavedenii Svetnaja Metalurg **7,** nr. 4, 1964, p. 53, Chem. Zbl. **13,** 1967, 67—0736.
60. * * * Ind. Eng. Chem. **49,** nr. 2, 1957, p. 245.
61. Dolgov, B. N. Cataliza în chimia organică, Edit. tehnică, București, 1962, p. 223.
62. Iurieva, T. M., Boreskov, G. K. și Gruver, V. S. În: Kinetika i Kataliz, **10,** nr. 2, 1969, p. 294.
63. Uchida, H., Isogai, N., Oba, M. și Hasegawa, T. În: Bull. Chem. Soc. Jap. **40,** nr. 8, 1967, p. 1981, C.A. **68,** 1, 1968, 6718r.
64. Habermehl, R. În: Chem. Engng. Progr. **65,** 10, oct., 1969, p. 65.

S. Sasu și D. Costache

STUDIUL CINETICO-ANALITIC AL REACȚIEI BORDEAUX R-$KBrO_3$-V^{5+}

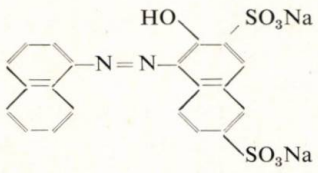
Într-o serie de lucrări publicate anterior [1—4], s-a arătat că ionii de vanadiu sînt în stare să catalizeze reacția de oxidare a unor compuși azoici cu bromat de potasiu, în mediu acid.

Această cataliză se traduce în fapt prin mărirea vitezei reacției studiate; mărirea vitezei este proporțională cu cantitatea de catalizator din probă.

Pentru urmărirea vitezei unei reacții chimice poate fi folosit orice fenomen care este în corespondență cu schimbarea vitezei.

În lucrarea de față, se folosește reacția dintre bordeaux red și bromat de potasiu în mediu de acid acetic. Întrucît, în urma reacției, substanța organică colorată inițial se decolorează, s-a urmărit spectrofotometric variația vitezei de reacție.

Reactivul propus în prezenta lucrare este un produs al firmei Merck și are formula structurală:



Alte metode privind determinarea cinetică a vanadiului cunoscute în literatură sînt menționate în lucrările [5—8].

Partea experimentală

Reactivi: soluția de reactiv a fost preparată prin dizolvarea colorantului în apă, obținînd o concentrație de $6{,}05.10^{-4}$ g/cm³.

Soluția de bromat de potasiu a avut concentrația de $1{,}88.10^{-3}$ g/cm.

Mediul de reacție a fost asigurat prin folosirea unei soluții de acid acetic 1:1.

Soluția de vanadat de amoniu a avut concentrația $2{,}27.10^{-7}$ g V/cm³.

Aparatura

Determinările au fost efectuate la spectrofotometrul Pulfrich-Zeiss-Jena orizontal. Lungimea de undă a fost $\lambda = 496$ mm.

Modul de lucru

În baloane de 25 cm³ se introduc, în ordinea următoare, soluțiilor de colorant, acid acetic, bromat de potasiu și volume diferite din soluția de vanadat de amoniu. Se aduce la semn cu apă bidistilată. Se pornește cronometrul și se agită bine conținutul balonului, care este trecut apoi în cuva spectrofotometrului. În cealaltă cuvă se introduce apă.

Concentrațiile soluțiilor în cuvă sînt următoarele:

Colorant	$2{,}42.10^{-5}$ g/cm³
Bromat de potasiu	$7{,}52.10^{-4}$ g/cm³
Vanadiu	$4{,}54.10^{-9}$ — $27{,}24.10^{-9}$ g/cm³

Rezultate și discuții

Reacția dintre colorant și bromat de potasiu are ordinul cinetic zero, ceea ce înseamnă că viteza de reacție nu se schimbă în timp, adică:

$$-\frac{dC}{dt} = k.$$

În cazul de față, expresia vitezei de reacție este dată de relația:

$$-\frac{dC_B}{dt} = k \cdot C_B = k'C_B + k'' \cdot C_V C_B$$

unde:

k reprezintă constanta globală de viteză;
k' — constanta de viteză a reacției necatalizate;
k'' — contribuția catalizatorului la creșterea vitezei de reacție;
C_V — concentrația catalizatorului;
C_B — concentrația colorantului organic.

Trebuie să se facă precizarea că reacția de oxidare a colorantului azoic cu bromat de potasiu decurge lent în prezența vanadiului, dar totuși reacția are o viteză măsurabilă, și în condițiile expuse în lucrare (concentrațiile reactivilor și temperatura date în tabelă), constanta de viteză are valoarea $3{,}00.10^{-2}$ mol. min^{-1}. Acest lucru este demn de subliniat, pentru că de la acest prag începe dependența între viteza de reacție și cantitatea de catalizator.

În ceea ce privește influența oxigenului asupra vitezei de reacție, trebuie spus că această influență nu a fost observată, cu toate că determinările, la diferite concentrații de catalizator, au fost făcute în atmosferă (deci în prezența oxigenului), lucru ce

nu a afectat cu nimic obținerea unor date cu o reproductibilitate bună, așa cum rezultă din tabela 3.

Valorile constantei globale de viteză pentru diferite concentrații de catalizator sînt redate în tabela 1.

Tabela 1

VALORILE CONSTANTEI DE VITEZĂ k PENTRU DIFERITE CONCENTRAȚII DE CATALIZATOR

Concentrația analizată g/cm³ ·10⁻⁹	—	4,54	9,08	13,62	18,16	22,70	27,24
$k \cdot 10^{-2}$ (mol.min.⁻¹)	3,00	3,50	4,25	4,50	4,75	6,00	6,25

Întrucît reacția este urmărită spectrofotometric, concentrația reactivului se leagă de densitatea optică prin intermediul relației Lambert — Beer — Bouguer, astfel:

$$D = \varepsilon \, l \, C_A$$

$$D_0 = \varepsilon \, l \, C_{A_0}$$

unde:

D este densitatea optică a soluției la un moment dat;

D_0 — densitatea optică a soluției la momentul inițial.

După transformările și simplificările necesare, se obține:

$$-\frac{dD}{dt} = k.$$

Datele experimentale sînt cuprinse în figura 1.

În timpul desfășurării reacției, temperatura trebuie menținută constant. Acest lucru a fost realizat prin adaptarea unui dispozitiv metalic spectrofotometrului, dispozitiv prin care circulă apa la temperatura de 20°C.

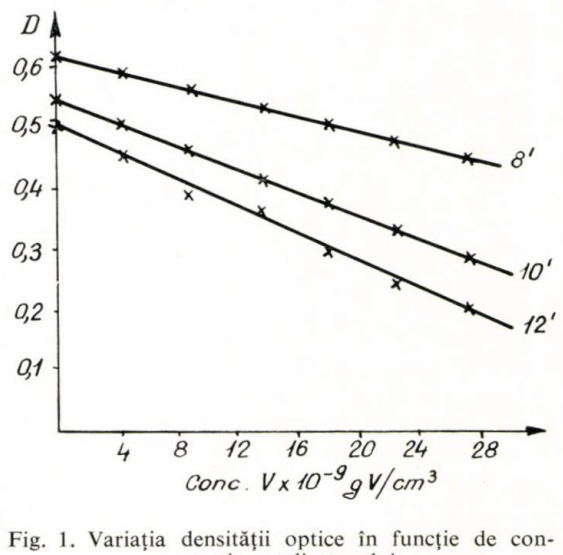


Fig. 1. Variația densității optice în funcție de concentrația catalizatorului.

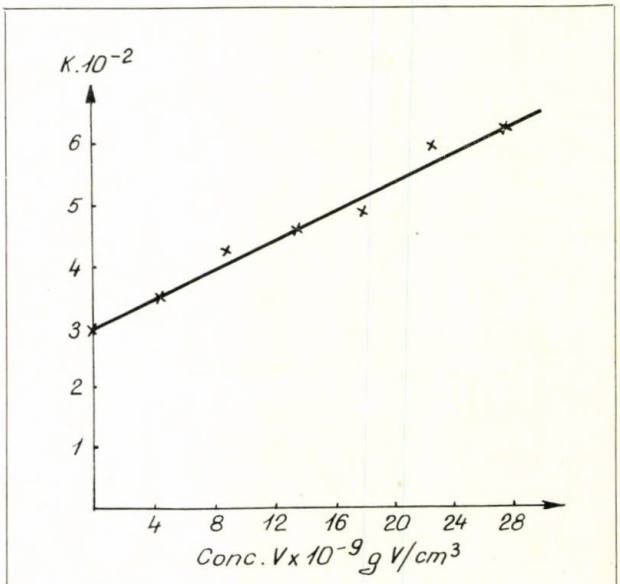


Fig. 2. Valorile constantei de viteză k în funcție de concentrația catalizatorului.

Întrucît din datele experimentale se constată că constanta de viteză k variază în funcție de concentrația catalizatorului, propunem un nou grafic de etalonare, în coordonatele: k — concentrația vanadiului.

În cazul analizei unei probe necunoscute se măsoară variația densității optice, și cu ajutorul unuia dintre cele două grafice de etalonare se află concentrația vanadiului.

Temperatura modifică viteza de reacție. În tabela 2 sînt redate valorile constantelor de viteză în funcție de temperatură. Aceste valori sînt cele corespunzătoare reacției necatalitice.

Tabela 2

VALORILE CONSTANTEI DE VITEZĂ ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURĂ (reacția necatalitică)

T°	288	293	298	303	308
k 10^{-2} (mol. min.⁻¹)	2,30	3,00	4,85	6,70	10,60
log k	—1,36	—1,47	—1,68	—1,82	0,02
$1/T \cdot 10^{-3}$	3,47	3,41	3,38	3,30	3,24

S-a urmărit în continuare problema interferenței ionilor străini ajungîndu-se la concluzia că reacția este deranjată de Ti^{4+} și Fe^{3+} dacă concentrația lor față de vanadiu depășește valoarea 100:1.

Pentru aprecierea preciziei metodei, au fost refăcute determinările de cîte 20 de ori pentru fiecare probă, prezentînd în tabela 3 doar cîte 5 determinări, pentru a mări inutil volumul lucrării.

Tabela 3

REPRODUCTIBILITATEA ȘI PRECIZIA METODEI
(s-au considerat valorile citite la minutul 12)

Nr. det.	V luat în analiză, g/cm³	D	V găsit în analiză g/cm³ 10^{-9}	Diferența g/cm³ $\times 10^{-9}$
	$4{,}54 \cdot 10^{-9}$	0,45	—	—
1		0,46	4,09	0,45
2		0,45	4,77	0,23
3		0,43	6,82	2,28
4		0,44	5,68	1,14
5		0,47	3,17	1,37
	$9{,}08 \cdot 10^{-9}$	0,39	—	—
1		0,37	12,04	2,96
2		0,40	9,31	0,23
3		0,41	8,63	0,45
4		0,39	10,22	1,14
5		0,38	11,36	2,28
	$13{,}62 \cdot 10^{-9}$	0,36	—	—
1		0,36	13,17	0,45
2		0,36	13,17	0,45
3		0,33	15,90	2,28
4		0,37	12,25	1,37
5		0,37	12,25	1,37
	$18{,}16 \cdot 10^{-9}$	0,30	—	—
1		0,31	17,71	0,45
2		0,28	20,44	2,28
3		0,29	19,53	1,37
4		0,32	16,79	1,37
5		0,30	18,61	0,45
	$22{,}70 \cdot 10^{-9}$	0,24	—	—
1		0,23	24,98	2,28
2		0,23	24,98	2,28
3		0,26	22,25	0,45
4		0,25	22,93	0,23
5		0,24	24,07	1,37
	$27{,}24 \cdot 10^{-9}$	0,20	—	—
1		0,19	28,38	1,14
2		0,19	28,38	1,14
3		0,18	29,52	2,28
4		0,23	24,96	2,28
5		0,21	26,79	0,45

Pe baza acestor date s-a verificat statistic metoda propusă. Parametrii principali sînt redați în tabela 4, care cuprinde, printre altele, dispersiile de selecție

Tabela 4

PRINCIPALII PARAMETRII AI PRELUCRĂRII STATISTICE

Concentrația V g/cm³ $\times 10^{-9}$	$\bar{D}_{exp.}$	$\bar{D}_{calc}$	s^2_{pct} 10^{-4}	A_0	A_1	s^2_{dn} 10^{-4}	$2\,ts$
4,54	0,452	0,430	10,18				
9,08	0,390	0,389	10,00				
13,62	0,358	0,349	10,80				
18,16	0,300	0,309	10,00				
22,70	0,242	0,268	6,80				
27,24	0,200	0,226	16,00				
				0,470	—0,0089	4,14	0,035

în jurul punctelor, dispersiile de selecție în jurul dreptei, precum și intervalul de dispersie.

Aplicînd criteriul Ficher pentru compararea dispersiilor de selecție ($F_{95,\ k_1 = k_2 = 19} = 2{,}17$ valoare tabelară), se constată că raporturile lor sînt sub valoarea tabelară, deci ele nu se deosebesc semnificativ, ci numai întîmplător, adică estimează aceeași dispersie generală s^2 pe aproape tot intervalul de concentrație. Singura abatere de la valoarea tabelară o prezintă determinarea concentrației $27{,}24 \cdot 10^{-9}$ gV/cm³, care întrece cu puțin valoarea 2,17 (față de dispersia corespunzătoare concentrației $22{,}70 \cdot 10^{-9}$). Lucrul acesta pare firesc dacă se ține seama de faptul că aceasta este concentrația-limită a intervalului de aplicabilitate a metodei.

Se poate spune că metoda are aceeași precizie pe aproape întregul interval studiat, iar la valoarea limitei superioare are altă precizie.

În concluzie, se poate spune că reacția dintre colorant și bromat de potasiu în mediu de acid acetic, catalizată de ionii de vanadiu, la care s-au studiat parametrii cinetici în această lucrare, poate servi determinării cantitative a vanadiului în intervalul de concentrație cuprins între $4{,}54 \cdot 10^{-9}$ gV/cm³ și $27{,}24 \cdot 10^{-9}$ gV/cm³.

Bibliografie

1. Costache, D. În: Rev. Roumanie Chim., **16**, nr. 6, 1971, p. 849.
2. Costache, D. și Sasu, S. În: Rev. Roumanie Chim., **16**, nr. 8, 1971, p. 1 211.
3. Costache, D. și Sasu, S., În: Rev. Roumanie Chim, **16**, nr. 12, 1971, p. 1 861.
4. Costache, D. și Sasu, S. În: Lucrările celei de a III-a conferințe de chimie analitică, **IV**, 1971, p. 455.
5. Bognar, J. și Jellinek, O. În: Mikrochim. Acta, 1969, p. 318.
6. Iațimirski, K. B. și Kalinina, V. E. În: Zhm. Analit. Khim. **24**, 1969, p. 390.
7. Svehla, G. În: Analyst, **94**, 1969, p. 513.
8. Lazarev, A. I. și Lazarev, V. I. În: Z. Analit. Khim, **24**, 1969, p. 395.

V. Gh. Vodă

ASUPRA UNEI PROBLEME DE METODOLOGIE STATISTICĂ ÎN CHIMIE

Într-o serie de lucrări publicate în diferite publicații tehnice sînt aplicate diferite metode statistico-matematice de analiză a fenomenelor chimice. Majoritatea acestor metode sau tehnici de calcul se pot aplica atunci și numai atunci cînd fenomenul respectiv — reprezentat din punct de vedere statistic prin datele (măsurătorile) pe care experimentatorul le are la dispoziție — se spune legii de repartiție normale (Gauss-Laplace):

$$f(x;\ m,\ \sigma^2) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\ exp\left[-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}\right] \qquad (1)$$

formula (1) exprimînd densitatea de probabilitate a legii normale.

De cele mai multe ori, însă, verificarea faptului că ne găsim în prezența legii normale [notată $N(m,\sigma^2)$] este trecută cu vederea sau, pur și simplu, normalitatea este presupusă ca un fapt de la sine înțeles. Acest lucru își are rădăcinile, evident, în faptul că multe fenomene chimice, caracteristici de calitate ale unor fibre sintetice sau măsurători în chimia analitică, urmează o lege normală.

Acest lucru nu este, însă, întotdeauna adevărat și, deci, rezultă în mod implicit necesitatea verificării normalității ori de cîte ori se face apel la proprietăți caracteristice acestei legi.

Statistica matematică pune la dispoziția practicienilor o serie de teste (criterii) care, adecvate fiecărei situații concrete în parte, furnizează informația dorită.

Faptul că practicienii evită, în general, verificarea normalității se datorește următoarei situații: criteriile uzuale de testare a normalității, și anume „criteriul hi-pătrat" și „criteriul Kolmogorov", necesită un volum mare de date ($\geqslant 100$) și efectuarea unor calcule laborioase (în anumite situații, recoltarea unui număr prea mare de date nu este posibilă din considerente tehnologice).

Pe de altă parte, sînt foarte puțin cunoscute practicienilor din industria chimică criteriile de verificare a normalității pentru cazurile cînd se dispune de un număr relativ mic de date.

În lucrarea de față se va prezenta un astfel de criteriu și se vor trece în revistă și alte criterii ce se pot aplica în astfel de situații.

1. Teste de verificare a normalității pentru selecții mici

Verificarea normalității pentru selecții de volum mic ($10 \leqslant n \leqslant 30$) a făcut pentru prima oară obiectul unor articole ale lui Massey din 1950 și 1951 [3, 4].

Testul lui Massey urmează în linii mari procedura indicată de testul Kolmogorov-Smirnov, stabilit de aceștia în 1939 și tabelat de către Kolmogorov în 1948 [5].

O generalizare a testului Massey a fost dată de către Birnbaum și Hall în 1960 [6].

Tot în 1960, Sarkady [7] propune un test de verificare a normalității pentru selecții mici, bazat pe statistici de ordine (pe ordonarea variabilelor de selecție).

Hellwig, în 1965 [8], propune un test de verificare a normalității bazat pe rezultate din lucrarea clasică de teoria probabilităților a lui Feller [9].

Tot în 1965, Shapiro și Wilk prezintă un test de verificare a normalității bazat pe raportul dintre pătratul așa-numitului BLUE-estimator al abaterii-standard și dispersia de selecție 10—12.

Recent, D'Agostino (1971) propune un test pentru selecții de volum $n \geqslant 50$ bazat pe raportul dintre estimatorul lui Downton pentru abaterea-standard și abaterea-standard de selecție [13, 14].

Pentru practicieni este interesant de știut care dintre aceste teste este suficient de puternic și, în același timp, convenabil din punct de vedere calculativ.

Pentru selecții de volum moderat ($n \geqslant 50$), testele Shapiro-Wilk și D'Agostino posedă proprietăți statistice remarcabile, dar sînt laborioase.

Pentru selecții mici ($10 \leqslant n \leqslant 35$), testul lui Sarkady pare a fi cel mai indicat, dar din punctul de vedere al calculelor este complicat.

Testul lui Hellwig este de asemenea inoperant din punctul de vedere al calculului.

Testul lui Massey este cel mai rapid și în cazul verificării ipotezei de normalitate el conferă o bază pentru aplicarea altor metode statistice, specifice cazului normalității.

În cele ce urmează se va prezenta testul lui Massey, cu o aplicație în domeniul chimiei.

2. Testul lui Massey

Se consideră o variabilă aleatoare X asupra căreia vrem să verificăm ipoteza statistică:

$$H_0 : X \sim N(m, \sigma^2)$$

Fie $x_1, x_2, \ldots x_n$ o selecție de volum n asupra lui X. Se formează șirul statisticilor de ordine:

$$x_{(1)} \leqslant x_{(2)} \leqslant \ldots \leqslant x_{(n)}$$

adică se ordonează variabilele de selecție în ordinea mărimii.

Fie $F_n(x)$ funcția empirică de repartiție a variabilei X, adică:

$$F_n(x_{(i)}) = \text{Prob.}\{x \leqslant x_{(i)}\} = \begin{cases} 0 \text{ dacă } i\ 0 \\ \dfrac{i}{n} \text{ dacă } i = 1,2,\ldots n\text{—}1 \\ 1 \quad \text{dacă } i \geqslant n \end{cases}$$

Se standardizează variabilele $x_{(i)}$ în felul următor:

$$y_{(i)} = \frac{x_{(i)} - \bar{x}}{S}, \quad \text{unde} \quad \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} x_{(i)}$$

iar S este estimata abaterii-standard teoretice σ, dată de metoda verosimilității maxime, adică:

$$S = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} x_{(i)} - \bar{x})^2}.$$

Se calculează apoi:

$$\Phi(y_{(i)}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{y_{(i)}} \exp(-t^2/2)\, dt.$$

Dacă există cumva situația $y_{(i)} = -a^2$ (adică $y_{(i)} < 0$) atunci:

$$\Phi(-a^2) = 1 - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{a^2} \exp(-t^2/2)\, dt.$$

Se calculează apoi diferențele $d_s = |F_n(y_{(i)}) - \Phi(y_{(i)})|$ și se alege $\overset{\text{max.}}{1 \leqslant i \leqslant n}\ ds$. Ipoteza H_0 se acceptă dacă $d_{max} \leqslant d_{\text{tabelat}}$ (din tabelele testului Massey se extrage $d_{\alpha;n} = d_{\text{tabelat}}$ corespunzătoare riscului ales α și volumului selecției n).

3. Exemplu de calcul

La titrarea tetrafenilboratului [1] s-au obținut următoarele date (ml reactiv): 10, 83; 10, 84; 10, 85; 10, 85; 10, 86; 10, 86; 10, 86; 10, 87; 10, 87; 10, 87; 10, 87; 10, 88; 10, 88; 10, 88; 10, 88; 10, 88; 10, 88; 10, 89; 10, 89, 10, 89; 10, 89; 10, 89; 10, 90; 10, 90; 10, 90; 10, 91; 10, 91; 10, 92.

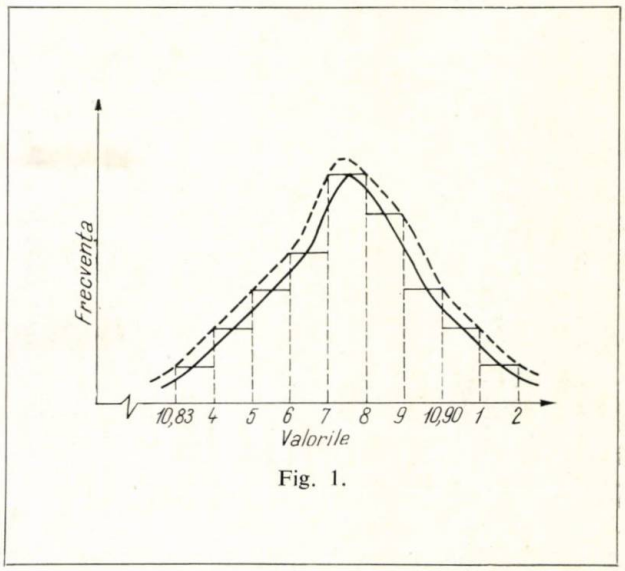


Fig. 1.

O histogramă sumară arată alura curbei de repartiție a datelor. Evident, ea nu dă o indicație exactă asupra normalității (fig. 1).

S-a calculat $\bar{x} = 10,88$, iar $s = 0,01$. Tabela 1 sintetizează modul de lucru cu testul lui Massey.

Tabela 1

Valori observate $x_{(i)}$	Frecvența	$y_{(i)} = \frac{y_{(i)} - \bar{x}}{S}$	Funcția empirică $F_n(y_{(i)})$	Funcția teoretică $\Phi(y_{(i)})$	Diferența $d_s = \lvert F_n - \Phi \rvert$
10,83	1	—5,000	0,035	1—0,9999997 = 0,0000003	0,034
10,84	1	—4,000	0,071	1—0,9999683 = 0,0000317	0,070
10,85	2	—3,000	0,142	1—0,9286501 = 0,0723499	0,070
10,86	3	—2,000	0,250	1—0,97722499 = 0,0227501	0,227
10,87	4	—1,000	0,392	1—0,8413450 = 0,1586550	0,233
10,88	6	0	0,571	0,5000000	0,071
10,89	5	1,000	0,750	0,8413450	0,091
10,90	3	2,000	0,092	0,9772499	0,085
10,91	2	3,000	0,964	0,9286501	0,035
10,92	1	4,000	1	0,9999683	0,001

Se observă că $d\ max = 0,233$. Din tabelele testului Massey [15] $d_{0,05;28} = 0,105$. Așadar, pentru volumul de date avut la dispoziție ($n = 28$), nu se poate spune că repartiția este normală.

Tabela 2 reprezintă valorile critice ale testului Massey, reproduse după lucrarea lui Kowalski [15].

Tabela 2

n	α		n	α	
	0,05	0,10		0,05	0,10
8	0,140	0,163	20	0,117	0,133
9	0,134	0,158	21	0,115	0,131
10	0,130	0,156	22	0,113	0,129
11	0,129	0,155	23	0,112	0,128
12	0,128	0,154	24	0,110	0,126
13	0,128	0,153	25	0,109	0,124
14	0,128	0,151	26	0,108	0,121
15	0,127	0,148	27	0,107	0,120
16	0,126	0,144	28	0,105	0,118
17	0,124	0,142	29	0,104	0,116
18	0,122	0,138	30	0,102	0,114
19	0,120	0,136	32	0,099	0,111

Ca o concluzie din cele arătate se desprinde faptul că, în practică, este indicat să se aplice un criteriu sau altul de verificare a normalității, deoarece deseori metodele empirice (cum ar fi construcția histogramei) pot furniza imagini incomplete sau eronate asupra fenomenului respectiv.

Bibliografie

1. Ceauşescu, D. În: Chimie Analitică, nr. 3, 1971.
2. Ursianu, E. şi Vodă, V. Gh. În: Mat. Plastice (sub tipar).
3. Massey, F. J. A note of the power of a non-parametric test. „Annals of Mathematical Statistics", 1950 (vezi Kowalski).
4. Massey, F. J. The distribution of the maximum deviation between two sample cumulative step function. „Annals of Mathematical Statistics" 1951 (vezi Kowalski).
5. Ciucu, Gh. şi Craiu, V. Teoria estimatiei şi verificarea ipotezelor statistice. Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1968.
6. Birnbaum, Z. W. şi Hall, R. A. Small sample distribution for multisample statistics of the Smirnov type. „Annals of Math. Statistics", 1960.
7. Sarkady, K. On testing for normality. A Magyar Tud. Akad. Matem. Kutató, Intézet. Közleményei, 1960 A &, p. 269–275.
8. Hellwig, Z. Test zgodnosci dla malej probki. Przeglad Statystyczny, 1965.
9. Feller, W. An Introduction to probability theory and its applications. Second Edition Willey, New York, 1957.
10. Shapiro, S. S. şi Wilk, M. B. În: Biometrika, nr. 52, 1965.
11. Shapiro, S. S. şi Wilk, M. B. În: Technometrics, nr. 10, 1968.
12. Shapiro, S. S., Wilk, M. B. şi Chen, H. J. În: J.A.S.A, nr. 63, 1968.
13. Downton, F. În: Biometria, nr. 53, 1966.
14. D'Agostino, Ralph În: Biometrika, nr. 58, 1971.
15. Kowalski, Z. În: Przeglad Statystyczny, nr. 2, 1970.
16. Ciucu, Gh. şi Craiu, V. Introducere în teoria probabilităţilor şi statistica matematică, E.D.P., Bucureşti, 1971.
17. Mihoc, Gh., Ciucu, Gh. şi Craiu, V. Teoria probabilităţilor şi statistica matematică. E.D.P., Bucureşti, 1970.
18. Craiu, I. Mihoc, Gh. şi Craiu, V. Matematici pentru economişti II. Ed. tehnică, Bucureşti, 1970.

RECENZIE

M. RENERT: **Calculul şi construcţia utilajului chimic.** I. Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1971, 381 p. format 240×170 mm.

Destinată pregătirii cadrelor inginereşti a căror specialitate este construcţia utilajelor pentru industria chimică, cartea este foarte necesară proiectanţilor din institutele de specialitate, cît şi celor din uzinele constructoare de utilaj chimic. Aceasta se datoreşte nu numai competenţei autorului în acest domeniu, ci şi îndelungatei sale experienţe în proiectarea instalaţiilor chimice, toate aspectele teoretice abordate fiind direct legate de practică. Caracterul aplicativ al calculelor expuse se desprinde şi din referirea frecventă la proiecte industriale realizate şi aplicate în ţară, la norme de proiectare ale M. I. Ch., sau la prototipuri construite după brevete autohtone. Sub aceste aspecte cartea corespunde întru totul atît obiectivului de a lega învăţămîntul de specialitate cu practica, cît şi aceluia de a pune la dispoziţia proiectanţilor o carte de bază ca documentaţia primară.

După examinarea elementelor din teoria învelişurilor de revoluţie, se trece direct la calculul diferitor tipuri de recipiente întîlnite în instalaţiile chimice, furnizînd formulele necesare în cazuri concrete. O extindere deosebită s-a dat recipientelor sub presiune cu perete subţire, studiind mai întîi materialele de construcţie metalice (feroase şi neferoase) şi nemetalice (anorganice şi organice). Calculul elementelor acestor recipiente executate din laminate de oţel cuprinde numeroase indicaţii strict necesare pentru dimensionarea şi construcţia fundurilor şi capacelor, îmbinărilor cu flanşe, cutiilor de etanşare, dispozitivelor de amestecare etc. Trebuie reţinut că se dau soluţii pentru cazurile ivite în practică şi care diferă mult în funcţie de mediul de reacţie şi regim de lucru. Mult mai restrîns sînt tratate recipientele turnate din fontă şi oţel, cît şi cele executate din laminate de metale neferoase. Deşi sînt abordate construcţia şi calculul recipientelor cu perete subţire executate din materiale plastice, menţionînd cele mai noi realizări în acest domeniu, acestea sînt prea sumar tratate.

Pentru recipientele sub presiune, cu perete gros, lucrînd la temperaturi moderate, sau la temperaturi ridicate, se găsesc în carte date suficiente pentru calculul şi construcţia lor. În fiecare condiţie de lucru aceste recipiente ridică probleme specifice, a căror soluţionare autorul o subliniază. De asemenea, pentru aparatele tubulare întîlnite frecvent în industrie ca schimbătoare de căldură, evaporatoare sau reactoare) se dau elemente de calcul specifice insistînd asupra aspectelor constructive ale acestora, care diferă mult în funcţie de materiale folosite, (metalice ori nemetalice). Cartea nu foloseşte numai pentru informare ci, prezentînd variante de soluţii tehnice şi consideraţii de ordin tehnico-economic, obligă pe cel interesat să participe la găsirea căii optime pentru soluţionarea cazurilor ivite în practică. Prin aceasta, lucrarea contribuie laformarea unui mod de gîndire ingineresc, pentru completarea cunoştinţelor celor de specialitate.

Al. Dimian și R. Mihail

MODELAREA REACTOARELOR CHIMICE

I. MODELE SIMILARE

Metodele teoriei similitudinii au găsit un larg cîmp de aplicație în ingineria chimică. Ecuații criteriale se folosesc în mod curent în problemele de curgere, la determinarea suprafețelor de transfer, în procesele de transport de masă sau căldură etc.

Aplicarea metodelor de similitudine la descrierea proceselor chimice este, însă, mai puțin răspîndită. Modelarea la scară a reactoarelor chimice ridică problema utilității și a utilizării principiilor de similitudine în elaborarea relației prototip-model.

Scopul acestui articol este de a prezenta principalele criterii de similitudine întîlnite în studiul reactoarelor chimice, modul de aplicare, rezultatele și limitele modelării la scară prin metodele similitudinii.

Un proces chimic poate fi definit prin cele trei ecuații de conservare, în care apar, pe lîngă termenii caracteristici fenomenelor fizice de transport, termenii dependenți de reacția chimică, prin condițiile-limită și de echilibru interfazic [1].

Ecuația de conservare a momentului (N a v i e r — S t o k e s):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho v) + \nabla\cdot(\rho \bar{v}\bar{v}) = \rho X - \bar{\nabla} p + \eta_l \nabla^2 \bar{v} + \frac{1}{3}\eta \frac{\partial}{\partial x}(\nabla \bar{v}) \qquad (1)$$

Ecuația de bilanț termic:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho c_p T) + \nabla\cdot(\rho c_p T \bar{v}) = \nabla\cdot(a \nabla \rho c_p T) + \sum_{i=1}^{n} \frac{\widetilde{H}_i}{M_i}(\nabla J_i - v_{R,i}). \qquad (2)$$

Ecuația de bilanț de masă al componentului i:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla\cdot(c_i \bar{v}) = \nabla\cdot(D \nabla c_i) + v_{R,i}. \qquad (3)$$

Rezolvarea simultană a acestor ecuații, reduse la forme integrabile analitic sau numeric prin simplificări și evaluări de termeni, duce la ecuații sau grafice care descriu desfășurarea procesului în timp și spațiu.

Cînd rezolvarea efectivă, analitică sau numerică, nu este posibilă, sistemul de ecuații cu derivate parțiale se poate înlocui prin relații criteriale deduse prin aplicarea teoremei π [2—4].

Criterii de similitudine pentru procese chimice

În tabela 1 sînt prezentate grupurile adimensionale cele mai frecvent utilizate în modelarea proceselor chimice. O listă completă a criteriilor de similitudine se găsește în literatură [1, 5].

Partea din stînga tabelei este constituită din grupuri caracteristice proceselor fizice care însoțesc fenomenele chimice:

— transferul de moment (Re, We, Fr, Eu, P);
— transferul de căldură (Pr, Nu);
— transferul de masă (Sc, Sh).

În paranteză s-au trecut formele criteriilor în cazul particular al recipienților cu agitare. Partea din dreapta tabelei cuprinde criterii specifice reactoarelor chimice.

Astfel, criteriile numite D a m k ö h l e r [6] au semnificațiile:

— Da_I — viteza reacției chimice / viteza transportului de substanță prin convecție;
— Da_{II} — viteza reacției chimice / viteza transportului de substanță prin difuziune;
— Da_{III} — căldura aferentă reacției chimice / căldura transferată prin convecție;
— Da_{IV} — căldura aferentă reacției chimice / căldura transportată prin conducție.

În cazul reacțiilor eterogene se obișnuiește ca în locul raportului v/l să apară viteza de volum s, iar viteza de reacție se scrie sub forma $v_R = v'_R \cdot S_v$, v'_R fiind viteza de reacție raportată la mărimea interfeței, iar S_v — suprafața specifică.

Mărimea esențială care apare în criteriile Damköhler explicate este viteza de reacție, o funcție de temperatură și concentrație:

$$v_R = f(T, C_i) = k(T) f_1(C_i) = A e^{-E/RT} \cdot f_1(c_i).$$

Prin introducerea grupului Arrhenius, E/RT, efectul temperaturii asupra vitezei de reacție este separat de efectul concentrației.

Modulul lui Thiele este corelat cu eficacitatea catalizatorilor, fiind, deci, caracteristic proceselor catalitice.

Criteriul de homocronism se utilizează în cazul reactoarelor continue. Pentru reactoarele ideale Ho = 1, timpul t avînd semnificația duratei de staționare.

Criteriul de dispersie Péclet caracterizează abaterea de la curgerea ideală tip piston a reactoarelor cu deplasare. D_a este coeficientul de dispersie (amestecare) axială, fiind dependent de regimul și condițiile de curgere din reactorul respectiv.

Tabela 1

CRITERII DE SIMILITUDINE UTILIZATE ÎN MODELAREA REACTOARELOR CHIMICE

Nr. crt.	Numele criteriului	Formă	Nr. ref.	Numele criteriului	Formă
I	Reynolds	$\mathrm{Re} = \frac{vl\rho}{\eta}, \quad \left(\frac{n^2 d\rho}{\eta}\right)$	XI	Damköhler I	$\mathrm{DaI} = \frac{v_R l}{c v}$
II	Weber	$\mathrm{We} = \frac{v^2 \rho l}{\sigma}, \quad \left(\frac{n^2 d^3 \rho}{\sigma}\right)$	XII	Damköhler II	$\mathrm{Da_{II}} = \frac{v_R l^2}{Dc}$
III	Froude	$\mathrm{Fr} = \frac{v^2}{gl}, \quad \left(\frac{n^2 d}{g}\right)$	XIII	Damköhler III	$\mathrm{Da_{III}} = \frac{\Delta H_R \cdot v_R \cdot l}{C_p \rho v T}$
IV	Euler (criteriul puterii)	$\mathrm{Eu} = \frac{\Delta P}{\rho v^2}, \quad \left(P = \frac{N}{\rho n^3 d^5}\right)$	XIV	Damköhler IV	$\mathrm{Da_{IV}} = \frac{\Delta H_R \cdot v_R l^2}{\lambda T}$
V	Nusselt	$\mathrm{Nu} = \frac{\alpha l}{\lambda}$	XV	Arrhenius	E/RT
VI	Prandtl	$\mathrm{Pr} = \frac{C_p \eta}{\lambda}$	XVI	Modulul Thiele	$m_T = \left(\frac{\Delta H_R \cdot v_R l^2}{\lambda T}\right)^{1/2} = (\mathrm{Da_{II}})^{1/2}$
VII	Sherwood	$\mathrm{Sh} = \frac{k_m l}{D}$	XVII	Criteriul de homocronism	$\mathrm{Ho} = \frac{vt}{l}, \quad \left(\frac{Q_v t}{V}\right)$
VIII	Schmidt	$\mathrm{Sc} = \frac{\eta}{\rho D}$	XVIII	Criteriul de dispersie (Péclet)	$\mathrm{Pe} = \frac{vl}{D_a}$
IX	Péclet	$\mathrm{Pe} = \mathrm{Re} \cdot \mathrm{Pr} = \frac{vl}{a}$	XIX	Semenov	$\frac{k_m}{k}$
X	Grup radiație (Thring) [7]	$Q_t/\sigma_t \varepsilon l^2 T^4$	XX	Hatta	$\beta = \frac{\gamma}{th\gamma}; \quad \gamma = \frac{(kD)^{\frac{1}{2}}}{k_m}$

Ecuația criterială generală pentru un sistem continuu, în care are loc o transformare chimică, este:

$$\Phi\left(\mathrm{Re}, \mathrm{Fr}, \mathrm{Eu}, \mathrm{Pr}, \mathrm{Sc}, \mathrm{Da_I}, \mathrm{Da_{III}}, \frac{T_1}{T_2}, \frac{l_1}{l_2}, \ldots\right) = 0 \qquad (4)$$

Nu apar în ecuația (4) criteriile $\mathrm{Da_{II}}$ și $\mathrm{Da_{IV}}$, deoarece $\mathrm{Da_{II}} = \mathrm{Da_I} \cdot \mathrm{Re} \cdot \mathrm{Sc}$ și $\mathrm{Da_{IV}} = \mathrm{Da_{II}} \mathrm{Re} \cdot \mathrm{Pr}$.

În cazul în care reacția se desfășoară în sisteme disperse lichid — lichid sau gaz — lichid, criteriul Reynolds se înlocuiește cu criteriul Weber, iar dacă reactorul este un vas cu agitare, criteriul Euler este înlocuit de criteriul puterii P.

Ecuația (4) poate fi simplificată ținînd seamă de situația fizică concretă în care se desfășoară reacția.

Pentru reacții în medii omogene în reactoare cu agitare, nu se consideră Fr și grupul radiație:

$$\Phi\left(\mathrm{Re}, \mathrm{P}, \mathrm{Pr}, \mathrm{Sc}, \mathrm{Da_I}, \mathrm{Da_{III}}, \frac{T_1}{T_2}, \frac{l_1}{l_2}, \ldots\right) = 0 \qquad (5)$$

În cazul reacțiilor în fază gazoasă, la temperatură înaltă, grupul de radiație trebuie luat în considerare; se pot neglija numerele Pr și Sc, care pentru majoritatea gazelor au valori apropiate de unitate, astfel că ecuația (4) devine:

$$\Phi\left(\mathrm{Re}, \mathrm{Eu}, \mathrm{Da_I}, \mathrm{Da_{III}}, \text{gr. radiație}, \frac{T_1}{T_2}, \frac{l_1}{l_2}, \ldots\right) = 0 \qquad (6)$$

Selecționarea criteriilor de similitudine semnificative este înlesnită dacă se cunoaște etapa lentă sau determinantă de viteză a procesului. Din acest punct de vedere, la operarea unui reactor chimic se pot distinge următoarele tipuri de regim [7]:

a) chimic — viteza reacției chimice este factorul determinant al vitzei procesului;

b) dinamic — rezistența principală este opusă de difuziunea convectivă, fie că este vorba de transferul de căldură sau de transferul de masă;

c) mixt — procesul chimic este controlat atît de factori dinamici, cît și de cinetica reacției chimice propriu-zise.

Aprecierea tipului de regim se poate face prin „coeficientul de 10° temperatură'' și după valoarea exponentului numărului Reynolds în ecuațiile criteriale [7].

Coeficientul de 10° temperatură exprimă creșterea vitezei procesului pentru o creștere a temperaturii de reacție cu 10°:

$$\frac{v_{R,T+10}}{v_{R,T}} = e^{-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T+10} - \frac{1}{T}\right)}$$

unde:

E este energia de activare a reacției chimice, sau a viscozității și difuziunii, pentru procesele fizice

Pentru regimul chimic, coeficientul de 10° temperatură are valori între 2 și 4, pentru regimul dinamic mai mic decît 1,5.

Exponentul numărului Reynolds în relațiile criteriale caracterizează tipul de regim, după cum rezultă din tabela 2.

Tabela 2

TIPUL REGIMULUI ÎN FUNCȚIE DE VALOAREA EXPONENTULUI CRITERIULUI REYNOLDS

Tipul regimului	Exponentul
— chimic	0
— dinamic laminar	~0,33
— dinamic turbulent cu interfață fixă	0,5 ÷ 0,8
— dinamic cu interfață liberă (lichid-lichid sau lichid-gaz*)	3 ÷ 5

* Criteriul Reynolds se înlocuiește prin criteriul Weber.

Cînd coeficientul de 10° temperatură este mai mare decît 1,5 și exponentul Reynolds mai mic decît 0,5, este de așteptat un regim mixt chimic-dinamic.

Modificarea temperaturii de operare într-un reactor industrial poate afecta regimul procesului. Astfel, în cazul reacției de ardere a granulelor de pirită în strat fluidizat, o dată cu creșterea temperaturii are loc trecerea de la regimul chimic, în care influența temperaturii este puternică, la regimul difuzional, în care influența temperaturii este mult diminuată, viteza procesului fiind controlată de factorii dinamici.

Descrierea proceselor chimice cu ajutorul relațiilor criteriale prezintă avantajele cunoscute ale aplicării metodelor de similitudine în studiul oricărui fenomen fizic. Apar, însă, dificultăți cauzate de:

— numărul mare de reacții întîlnite în practica industrială, cu particularități de cinetică, mecanism și condiții de operare, chiar la reacții din aceeași clasă, care restrînge aria de aplicabilitate a relației criteriale la descrierea fenomenului în speță;

— gradul de incertitudine a relațiilor criteriale, obținute de obicei pe reactoare la scară mică, atunci cînd este vorba de transpunerea la scară industrială, aspect care va fi discutat mai pe larg în cele ce urmează.

Modelarea la scară

Prin modelarea la scară se urmărește corelarea mărimilor corespondente din reactorul industrial (prototip) și reactorul pentru studiu (model). Se caută relațiile între mărimile corespondente ale modelului și prototipului, conform unui anumit criteriu de transpunere la scară, fiind cunoscute constantele fizice ale substanțelor, parametrii de operare, distribuțiile de viteze, concentrații și temperatură și dimensiunile geometrice ale unuia dintre utilaje.

Criteriile de transpunere la scară cele mai utilizate se referă la:

— similitudine geometrică (raport de lungimi);

— raport debite alimentare pentru reactoare continue și raport volume în cazul reactoarelor discontinue.

În continuare se vor nota prin simboluri „barate" rapoartele mărimilor corespondente din prototip și model. Astfel $\bar{v} = v_P/v_M$, $\overline{\mathrm{Re}} = Re_P/Re_M$.

Se caută corelarea acestor rapoarte cu un criteriu de scară adoptat.

Modelarea la scară poate urmări similitudinea totală a prototipului cu modelul sau numai similitudinea parțială. Trebuie precizat de la început că prin modelarea similară totală se ajunge la soluții care sînt fizic imposibile [6]. Prin similitudinea parțială se pot obține, într-un număr de cazuri, rezultate satisfăcătoare.

A. *Similitudine totală*

Conform principiilor similitudinii, pentru ca două fenomene calitativ identice să fie similare, este necesară îndeplinirea similarității condițiilor de univocitate, tradusă prin egalitatea criteriilor de similitudine [3].

Se consideră astfel o reacție chimică în fază gazoasă care se desfășoară într-un reactor tubular, în condiții în care se poate neglija transferul caloric radiant. În consecință, ecuația criterială pentru similitudine completă este:

$$\Phi\left(\mathrm{Re},\ \mathrm{Eu},\ \mathrm{Da_I},\ \mathrm{Da_{III}},\ \frac{T_1}{T_2},\ \frac{l_1}{l_2},\ \ldots\right) = 0 \qquad (7)$$

Se presupune că modelul este alimentat cu un debit de Y ori mai mic decît prototipul. În acest caz, condițiile similitudinii totale sînt:

$$\bar{Q}_g = Y,\ \overline{\mathrm{Re}} = 1,\ \overline{\mathrm{Eu}} = 1,\ \overline{\mathrm{Da_I}} = 1,\ \overline{\mathrm{Da_{III}}} = 1,\ \overline{\left(\frac{l_1}{l_2}\right)} = 1 \text{ etc.} \qquad (8)$$

din care rezultă următoarele:

— condiția de scară:

$$\bar{v} \cdot \bar{d}^2 = Y \qquad (9a)$$

— similitudine de curgere:

$$\bar{v} \cdot \bar{d} = 1 \qquad (9b)$$

$$\overline{(\Delta p/v^2)} = 1 \qquad (9c)$$

— similitudine chimică:

$$\overline{\left(\frac{v_R}{c}\right)} \cdot \overline{\left(\frac{l}{v}\right)} = 1 \qquad (9d)$$

$$\overline{\left(\frac{\Delta H_R \cdot \bar{v}_R}{T}\right)} \cdot \overline{\left(\frac{l}{v}\right)} = 1 \qquad (9e)$$

— similitudine geometrică:

$$\bar{l} = \bar{d}. \qquad (9f)$$

Se obțin astfel din:

(9*a*, 9*b*, 9*f*) ..... $\bar{d} = \bar{l} = Y$ (10)

(9*a*, 10) ..... $\bar{v} = \dfrac{1}{Y}$ (11)

(9*c*, 11) ..... $\overline{\Delta p} = \dfrac{1}{Y^2}$ (12)

(9*d*, 10, 11) ..... $\overline{\left(\dfrac{v_R}{c}\right)} = \dfrac{1}{Y^2}$ (13)

(9*c*, 10, 11) ..... $\overline{\left(\dfrac{\Delta H_R \cdot v_R}{T}\right)} = \dfrac{1}{Y^2}$ (14)

Rezultatele obținute prin similitudine completă duc la următoarele consecințe:

a) instalația prototip este geometrică asemenea instalației-model, raportul dimensiunilor liniare fiind Y, iar al volumelor de Y^3;

b) viteza fluidului și pierderea de presiune sînt în prototip de Y ori, respectiv Y^2 ori, mai mici decît în model;

c) viteza de reacție în prototip este de Y^2 ori mai mică;

d) concentrațiile în model și prototip fiind egale, atunci din (13) și (14) rezultă și egalitatea temperaturilor, ceea ce satisface definiția similitudinii totale.

Consecința (*c*) implică scăderea temperaturii de reacție în prototip față de model, incompatibilă cu (*d*), care cere egalitatea temperaturilor. Afirmația privitoare la incompatibilitatea criteriilor de similitudine în modelarea similară totală este astfel demonstrată.

B. *Similitudine parțială*

Deoarece similitudinea totală nu duce la rezultate acceptabile, să examinăm ce se întîmplă în cazul în care modelul prezintă numai o similitudine parțială față de prototip.

Ne vom referi în continuare la problema de transpunere la scară a unui reactor de cracare termică [7, 8], urmărind realizarea unui model în care să se încerce reproducerea situației din reactorul prototip. Pe model se poate experimenta un domeniu larg de condiții de operare și se pot selecta cele optime; acestea vor putea fi transpuse direct reactorului prototip.

În ipoteza unei alimentări cu reactant cu compoziție, temperatură și presiune identice, condițiile de funcționare în cele două reactoare sînt similare, dacă timpul de reacție este egal, dacă pierderea de presiune este egală și este îndeplinită similitudinea temperaturii.

Din prezentarea exemplului anterior se desprinde concluzia că, în cazul de față, păstrarea similitudinii geometrice nu este rațională.

a. Egalitatea timpului de reacție

Regimul de curgere a gazului fiind puternic turbulent, reactorul poate fi considerat ideal de tipul cu deplasare totală. Durata reacției poate fi interpretată ca fiind durata de staționare, astfel că $Ho_P = Ho_M$. Ca urmare, viteza fluidului în model va fi redusă în același raport cu lungimea reactorului;

$$\bar{v} = \bar{l} \tag{15}$$

sau:

$$\bar{Q}_g \cdot \bar{\rho}^{(-1)} \cdot \bar{d}^{(-2)} = \bar{l}. \tag{16}$$

b. Egalitatea pierderii de presiune

Într-o primă aproximație, neglijînd variația numărului de moli în sistem, se poate considera că pierderea de presiune se datorește frecării:

$$Eu_P = Eu_M$$

sau:

$$\left(\frac{\overline{\Delta p}}{\rho v^2}\right) = \overline{(Re)}^{-m} \cdot \left(\frac{\overline{l}}{d}\right) \tag{17}$$

m fiind exponentul numărului Reynolds din expresia coeficientului de frecare ($f = 0{,}184\ Re^{-0{,}2}$, $f = 0{,}3164\ Re^{-0{,}25}$).

Dacă $\overline{\Delta p} = 1$ și $\overline{Re} = \overline{(Q_g/d)}$ rezultă din (17):

$$\bar{Q}_g^{(2-m)} \cdot \bar{l} \cdot \bar{d}^{(-5+m)} \cdot \bar{\rho}^{(-1)} = 1, \tag{18}$$

Eliminînd $\bar{l}$ între (16) și (18), se obține:

$$\bar{d} = \bar{Q}_g^{(3-m)/(7-m)} \cdot \bar{\rho}^{(-2)/(7-m)} \tag{19}$$

iar din ecuațiile (16) și (19):

$$\bar{l} = \bar{Q}_g^{\frac{1+m}{7-m}} \cdot \bar{\rho}^{-\frac{3-m}{7-m}}. \tag{20}$$

Relația (19) reprezintă legătura între raportul de scară al diametrelor și debitelor celor două reactoare și permite calculul unuia, celălalt fiind fixat prin datele problemei; termenul care conține raportul densităților este practic 1. Din relația (16) se poate apoi determina raportul lungimilor.

Examinînd relațiile (19) și (20) se constată că prototipul și modelul nu sînt geometric similare, modelul fiind sensibil mai puțin micșorat în lungime decît în diametru.

O analiză mai riguroasă ia în considerare variația numărului de moli cu conversia și pierderea de presiune în coturile de întoarcere ale țevii reactorului * [8]. Se pornește de la o ecuație de bilanț al energiei pentru unitatea de masă de fluid, scrisă pentru un element de reactor cu lungimea dl:

$$d\left(\frac{v^2}{2}\right) + \frac{1}{\rho}\,dp + f\frac{dl}{d} \cdot \frac{v^2}{2} = 0 \tag{21}$$

în care se înlocuiește $v = G/\rho$, $\rho = p/RT$, G fiind debitul de masă raportat la secțiunea transversală.

Integrînd între două puncte ale reactorului, se obține:

$$\frac{p_2^2 - p_1^2}{2RT} + G^2\left(f\frac{l}{d} + \ln\frac{\rho_1}{\rho_2}\right) = 0 \tag{22}$$

Diferența de presiune între punctele considerate este:

$$p_1 - p_2 = \frac{G^2}{\rho_m}\left(\ln\frac{\rho_1}{\rho_2} + f\frac{l}{2d}\right) \tag{23}$$

ρ_m reprezentînd densitatea medie a gazului.

Prezența coturilor impune introducerea în ecuația (22) a unui termen suplimentar $n\xi$, n fiind numărul întoarcerilor, iar ξ, — coeficientul de rezistență hidrodinamică al cotului.

Diferența $p_1 - p_2$ este egală pentru cele două reactoare, astfel că relația (23) devine:

$$\frac{G_P^2}{G_M^2} = \frac{\ln\left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)_P + \frac{b}{Re_M^m} \cdot \frac{l_M}{2d_M} + n_M}{\ln\left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right)_P + \frac{b}{Re_P^m} \cdot \frac{l_P}{2d_P} + n_P} \tag{24}$$

Dacă într-o primă aproximație se presupune $n_P = n_M$ și se alege ρ_1/ρ_2, se poate calcula G_M pentru G_P, d_P și d_M date.

c. Similitudine termică

Îndeplinirea similitudinii termice totale implică atît identitatea cîmpurilor de temperatură în cele

* Despre construcția reactoarelor industriale de cracare vezi ref. [9].

două reactoare, cît și cea a factorilor care caracterizează intensitatea transferului termic, în speță a coeficienților de transfer termic. În cazul studiat, egalitatea coeficienților parțiali de transfer termic în interiorul reactorului este condiționată de egalitatea criteriilor Reynolds. Față de reactorul industrial, unde în mod obișnuit criteriul Reynolds are valori peste 100000, valoarea numărului Reynolds corespunzătoare în model este mult micșorată, în raportul:

$$\overline{\mathrm{Re}} = \left(\frac{\overline{Q}_g}{d}\right) = \overline{Q}^{\frac{4}{7-m}} \cdot \bar{\rho}^{\frac{2}{7-m}}. \qquad (25)$$

Prin urmare, este posibil ca la valori mai mari ale raportului de debite, în model să existe un regim de curgere laminar, cu consecințele defavorabile atît asupra operării reactorului, cît și asupra transpunerii rezultatelor.

Se poate, însă, realiza o situație de similitudine termică parțială, astfel încît condițiile de desfășurare a reacției chimice în prototip și în model să fie foarte apropiate. Dacă cele două reactoare se alimentează cu reactant de compoziție identică în aceleași condiții de temperatură și presiune, dacă regimul de curgere este turbulent în ambele reactoare, atunci identitatea profilului de temperatură (exceptînd peretele și zona stratului limită) și a celor de concentrație este îndeplinită prin egalitatea cantității de căldură transmisă, în unitatea de timp, unității de volum de reactor. Ultima cerință rezultă dintr-un bilanț termic efectuat printr-un element de reactor cu lungimea Δl:

$$\frac{\pi d^2}{4} \cdot \Delta l \cdot Q = Q_g (C_{p,m} \Delta T + \Delta H_R \Delta X). \qquad (26)$$

Termenul din paranteză reprezintă căldura sensibilă, respectiv căldura asociată reacției chimice, transmise în sistem, raportate la unitatea de debit de masă al reactorului. Din condițiile de similitudine, se obține.

$$\frac{(C_{p,m} \cdot \Delta T + H_R \cdot \Delta X)_P}{(C_{P,m} \cdot T + H_R \cdot \Delta X)_M} = 1 = \frac{\overline{Q}}{\overline{Q}_g} \cdot \overline{d}^2 \cdot \overline{l} \qquad (27)$$

și, ținînd seamă de (16), rezultă:

$$\overline{Q} = \bar{\rho} = 1. \qquad (28)$$

Datorită identității profilului de temperatură și a profilelor de concentrație în masă gazului, densitățile în punctele corespondente din prototip și model sînt egale. Practic, condiția $\overline{Q} = 1$ poate fi realizată folosind în calculele de proiectare fluxul termic dat de relația:

$$\bar{q} = \overline{d} = \overline{Q}_g^{(3-m)/(7-m)}. \qquad (29)$$

Dacă influența peretelui nu este importantă, transpunerea la scară poate fi efectuată direct, legătura între prototip și model fiind dată de ecuațiile (19), (20) și (29) sau (16), (23) și (29).

Din cele expuse rezultă că egalitatea coeficienților parțiali de transfer termic de la perete la gaz nu este păstrată. În condițiile în care regimul de curgere a gazului este turbulent, atît în prototip cît și în model, pentru calculul coeficienților parțiali de transfer termic se poate utiliza relația Dittus-Boelter:

$$Nu = 0{,}023\ \mathrm{Re}^{0,8} Pr^{0,4} \qquad (30)$$

și, ca urmare:

$$\bar{\alpha} = \frac{\overline{(\mathrm{Re})^{0,8}}}{\overline{d}} = \overline{Q}_g^{0,8} \overline{d}^{-1,8}, \qquad (31)$$

Din (31) și (19), se obține:

$$\bar{\alpha} = \overline{Q}_g^{(1+5m)/5(7-m)} \bar{\rho}^{18/5(7-m)}. \qquad (32)$$

Dacă se admite $m = 0{,}2$, atunci $\overline{\mathrm{Re}} \sim \overline{Q}_g^{1/1,7}$ și $\bar{\alpha} \sim Q_g^{1/17}$. Deși valoarea criteriului Reynolds este sensibil mai mică în model, coeficientul parțial de transfer termic convectiv este mai puțin afectat de scăderea debitului, datorită efectului contrar al micșorării diametrului, cum se poate vedea și din ecuația (29).

Cunoașterea influenței schimbării scării asupra temperaturii peretelui este importantă, dat fiind faptul că raportul suprafață perete /volum crește considerabil o dată cu scăderea diametrului țevii, cu consecințe însemnate asupra reacțiilor secundare care însoțesc reacția principală (cocsare de exemplu). Un bilanț termic pe un element de țeavă dă:

$$\frac{\pi d^2}{4} \cdot \Delta l \cdot Q = \pi \cdot d \cdot \Delta l \alpha (T_p - T). \qquad (33)$$

În ipoteza $\overline{Q} = 1$, raportul diferențelor de temperatură perete-gaz, va fi:

$$\overline{(T_p - T)} = \bar{\alpha}^{(-1)} \cdot \overline{d} = \overline{Q}_g^{\frac{2(7-5m)}{5(7-m)}}. \qquad (34)$$

Luînd $m = 0{,}2$, $\overline{(T_p - T)} = \overline{Q}_g^{6/17}$. Pentru aceeași cantitate de căldură transmisă unității de volum, diferența de temperatură între perete și gaz este mai mare în prototip decît în model. Rezultatul este favorabil în cazul reducerii la scară, contribuind la diminuarea efectului de perete prin scăderea temperaturii acestuia.

O analiză similară poate lua în considerare și transmiterea căldurii prin radiație, cînd se cunoaște cioeficientul de absorbție al gazului.

Concluzii

Din cele expuse se constată că, în cazul reactoarelor chimice prin aplicarea similitudinii totale, nu este posibilă găsirea unor relații acceptabile model — prototip.

Similitudinea parțială permite obținerea unor relații utile de corelare a mărimilor corespunzătoare din model și prototip. Cu ajutorul lor se pot efectua transpuneri la scară între model și prototip, atît sub aspectul dimensionării, cît și sub cel al mărimilor de control al procesului. Aplicarea metodei de similaritate parțială duce în esență la un model fizic distorsionat, disimilar. Apare astfel mai indicat ca în cercetarea acestei probleme să se plece de la esența matematică a modelării disimilare, care va forma obiectul articolului următor.

Folosirea relațiilor criteriale trebuie să țină seamă de tipul de regim; în regim dinamic se pot aplica relațiile criteriale, pe cînd în regim cinetic mixt, trebuie efectuată o analiză aprofundată a specificului chimic al procesului.

Cînd transpunerea la scară se efectuează în sensul model-prototip, nu se poate ajunge la efecte tehnice și economice semnificativ, decît dacă modelul a fost în prealabil dimensionat (și nu ales mai mult sau mai puțin întîmplător), chiar în cazul unei mici aparaturi de laborator.

Notații

a — difuzivitate termică;
b — constantă în expresia coeficientului de frecare;
A — factor preexponențial în ecuația Arrhenius;
c — concentrație;
c_p — căldură specifică la presiune constantă;
d — diametru (diametrul cercului descris de agitator în criteriile din tabela 1);
D — coeficient de difuziune moleculară;
D_a — coeficient de amestecare axială;
E — energie de activare;
f — coeficient de frecare;
g — accelerația gravitațională;
G — flux de masă;
$\widetilde{H}_i$ — entalpie parțial molară a componentului i;
ΔH_R — efectul termic al reacției pe unitatea de masă de reactant;
J_i — flux molar mediu al speciei i;
k — constantă de viteză a reacției chimice;
k_m — coeficient parțial de transfer de masă;
l — lungime (lungime caracteristică în criteriile de similitudine din tabela 1);
m — exponent în expresia coeficientului de frecare;
M_i — masa moleculară a speciei i;
n — turația agitatorului în criteriile de similitudine din tabela 1; număr de coturi în ecuația (23);
N — puterea consumată la agitare;
p — presiune;
q — flux caloric;
Q — cantitate de căldură pe unitatea de volum și timp;
Q_g — debit gravimetric;
Q_t — căldură transmisă;
Q_v — debit volumetric;
R — constanta gazelor;
s — viteza de volum;
S_v — suprafață specifică;
t — timp;
T — temperatură absolută;
$\bar{v}$ — vectorul vitezei în ecuațiile 1—3;
v — componentă (în general) a vitezei;
v_R — viteză de reacție;
x, y, z — cordonate carteziene;
X — componenta x a forței masice (conversie în ecuațiile 26—27);
Y — raportul debitelor gravimetrice prototip — model;
α — coeficient parțial de tranfer termic;
ε — emisivitate termică;
η — viscozitate dinamică;
λ — conductivitate termică;
ξ — coeficient de rezistență hidraulică;
ρ — densitate;
σ — tensiune superficială (interfacială);
σ_t — constanta de radiație Stefan — Boltzmann;

Indici:

— specia i;
m — valoare medie;
M — model;
p — perete;
P — prototip;

Simboluri:

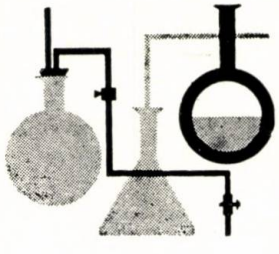
$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z};$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2};$$

Δ — diferența finită a unei mărimi.
Grupurile adimensionale sînt notate în tabela 1.

Bibliografie

1. Fulford, G. D. și Pei, D. C. T. În: Ind. Eng. Chem., **61**, nr. 5 1969, p. 47.
2. Langhaar, H. L. Dimensional analysis and theory of models, New-York, J. Wiley, 1951.
3. Guhman, A. A. Aplicarea teoriei similitudinii la cercetarea proceselor de schimb de masă și căldură (lb. rusă), Moscova, Vissaia Scola, 1967.
4. Bratu, Em. A. În: Rev. de Chimie, **12**, nr. 4, 1961, p. 195.
5. Catchpole, J. P. și Fulford, G. D. În: Ind. Eng. Chem., **58**, nr. 3, 1966, p. 46, **60**, nr. 3, 1968, p. 71.
6. Damköhler, G. Z. În: Electrochem., **42**, 1936, p. 846.
7. Edgeworth — Johnstone, R. și Thring, M. Pilot plants, models, and scale — up methods in chemical engineering, New-York, Mc. Graw — Hill, 1957.
8. Adlington, D. G. Reactor design, în Chemical engineering practice, 8 Cremer, H. W., Watkins, S. B., London, Butterworths, 1965.
9. Rașeev, S. D. Procese distructive de prelucrare a țițeiului, Ed. tehnică București, 1964.



G. C. Suciu și Maximiliana Pătrașcu

Unele caracteristici hidrodinamice ale „stratului fîntînă"*. II

În ultimul timp a fost descoperit [7] un nou procedeu de contactare între fluid și particule solide granulare, de dimensiuni de ordinul milimetrilor, care nu se pretează la o fluidizare satisfăcătoare. Acest procedeu, numit „strat fîntînă" („spouted-bed"), prezintă interes pentru unele procese de transfer de masă și de căldură.

În esență „stratul fîntînă" (fig. 1*b*) constă din două zone distincte — un canal central cu fază diluată ascendentă de particule și o zonă inelară cu fază densă descendentă — obținute ca un efect al repartizării neuniforme a fluidului pe secțiunea coloanei. „Stratul fîntînă" se realizează prin introducerea fluidului, printr-un orificiu central, la baza unei coloane cilindrice sau conice. Se produce o trecere continuă a particulelor din zona inelară în canalul central, pe întreaga interfață dintre cele două zone, dar în preponderență în porțiunea inferioară a coloanei. Particulele antrenate de jetul ascendent prin canal sînt aruncate deasupra stratului sub forma unei fîntîni și revin prin cădere în zona inelară.

Cunoașterea caracteristicilor hidrodinamice ale stratului fîntînă permite utilizarea rațională a lui. În acest sens, s-au efectuat cercetări [5—9] în vederea stabilirii variabilelor care guvernează procesul și a corelațiilor dintre ele. S-au stabilit relații empirice care exprimă influența proprietăților fizice ale particulelor și fluidului, ca și ale variabilelor geometrice asupra hidrodinamicii stratului fîntînă.

În această lucrare se prezintă datele experimentale obținute privind caracteristicile hidrodinamice ale stratului fîntînă, se fac unele interpretări calitative ale rezultatelor și se compară unii parametri determinați, față de cei calculați cu relații din literatură [5, 7, 8].

Dintre caracteristicile hidrodinamice s-au urmărit căderea de presiune și viteza minimă de menținere a stratului fîntînă (viteza fluidului în secțiunea liberă a coloanei la care fîntîna dispare — se îneacă în strat —, atunci cînd debitul este redus treptat).

O primă parte a rezultatelor experimentale a fost prezentată anterior, [10]. Nota respectivă a cuprins variația căderii de presiune prin strat pentru două tipuri de particule, în funcție de înălțimea stratului, de raportul dintre diametrul orificiului (de introducere a aerului) și diametrul coloanei, d_0/D_c, și de diametrul particulei, d_p. În toate experimentările s-a utilizat o coloană cu diametrul de 80 mm.

Gradientul de cădere de presiune maximă, exprimat, printr-o relație de tip Carman-Kozeny, stabilită de Leva pentru straturi de particule fixe [4] și propusă de Madonna și Lama pentru straturi fîntînă [5], a permis obținerea unor constante caracteristice pentru fiecare tip de particulă.

Viteza minimă de menținere a stratului fîntînă determinată a fost comparată cu valorile calculate cu unele relații date în literatură [2, 7, 8].

În lucrare s-a extins domeniul experiențelor, utilizîndu-se în aceeași coloană straturi de trei tipuri de particule și trei valori ale raportului d_0/D_c.

Instalația experimentală

În figura 2 se prezintă schematic instalația experimentală. Coloana (1) de formă semicilindrică, cu diametrul de 80 mm, conică la bază (unghiul conului de 60°), a fost prevăzută cu un perete frontal de sticlă plexi, pentru a permite atît observarea vizuală a fenomenului, apariția și formarea fîntînii, cît și

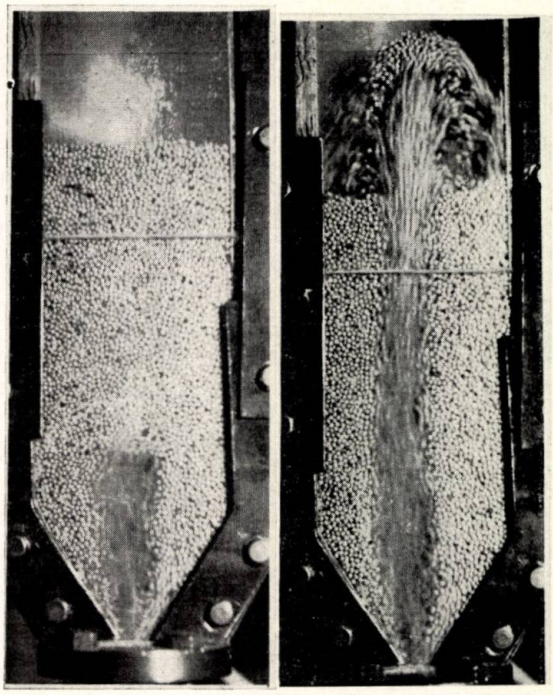


Fig. 1. „Stratul fîntînă" pentru particule cu diametrul de 2,29 mm într-o coloană semicilindrică cu diametrul de 80 mm; fotografie realizată la timp de expunere de 1/100 s.

a — stadiu intermediar de formare a fîntînii; *b* — regim stabil (după ce fîntîna a străpuns stratul).

* Din lucrarea de doctorat.

Tabela 1

PARAMETRII CONSTRUCTIVI ȘI UNELE VARIABILE DE LUCRU

Particule	*A*			*B*		*C*	
Diametru coloană, D_c, mm	80			80		80	
Raport diametru orificiului pe diametrul col. (d_0/D_c)	0,0375 0,0437 0,0625			0,0375 0,0437 —		0,0375 — 0,0625	
Înălțime strat inițial, H, mm — pentru d_0/D_c	0,0375	0,0437	0,0625	0,0375	0,0437	0,0375	0,0625
	115	115	115	115	115	115	115
	195	195	195	195	195	195	195
	275	275	275	275	275	275	275
	355	—	—	—	—	355	—

Tabela 2

DIMENSIUNILE ȘI PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE PARTICULELOR

Particule	*A*	*B*	*C*
Diametrul mediu echivalent (diametrul sferei avînd volumul particulei), mm	1,865	2,29	0,715*
Densitatea în vrac, kg/dm³	0,789	0,752	0,602
Densitatea absolută, kg/dm³	1,309	1,013	1,083
Fracția de volum liber	0,397	0,355	0,448
Factorul de formă [1]	0,92	1,0	0,77

* Media aritmetică între limitele sitei utilizate pentru sortare (0,63 — 0,8 mm).

efectuarea unor măsurători în interiorul canalului și în zona inelară.

Pentru introducerea fluidului în strat (aer), s-a utilizat un orificiu de formă semicirculară, coaxial și simetric cu coloana, cu diametrul de 3, 3,5 și 5mm.

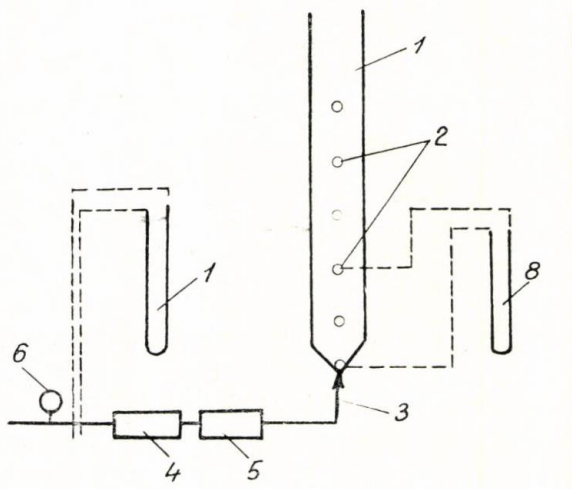


Fig. 2. Schema instalației:
1 — coloană; *2* — prize de presiune; *3* — conductă de alimentare aer; *4* — vas separator; *5* — uscător cu site moleculare; *6* — manometru; *7* — debitmetru; *8* — manometru diferențial.

Prizele laterale, montate la distanțe egale cu diametrul coloanei, au permis măsurarea căderii de presiune prin strat. Prima priză s-a plasat la 10 mm de orificiul de introducere a aerului.

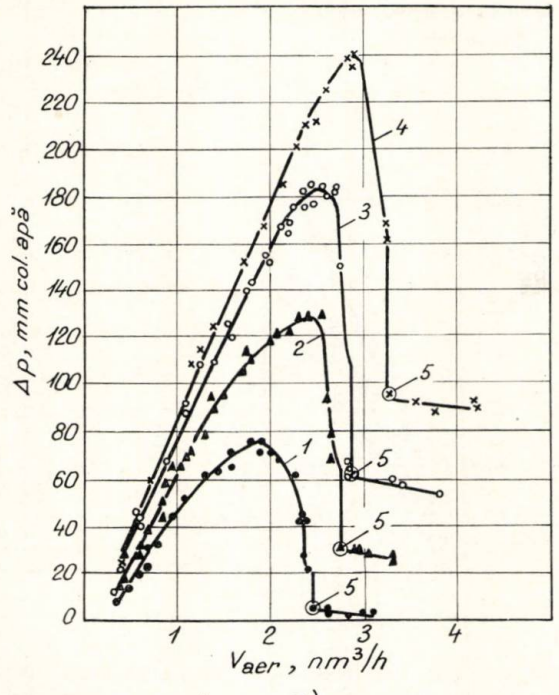
În tabelele 1 și 2 sînt redați parametrii constructivi ai aparatului pentru experiențele prezentate în nota precedentă [10] și în această notă, limitele unor variabile de lucru (înălțimea stratului inițial, raport diametru orificiu — diametru coloană), precum și caracteristicile coloanei și ale particulelor.

Rezultate experimentale

În toate experiențele efectuate s-a urmărit variația căderii de presiune, la creșterea progresivă a debitului de aer pînă la obținerea și menținerea în regim staționar a stratului fîntînă, precum și la reducerea treptată a debitului de aer. Determinările s-au făcut după o prealabilă „afînare" a stratului, prin menținerea lui timp de 30″ în condiții de strat fîntînă. Pentru a se obține valoarea netă a căderii de presiune în lungul stratului din valorile obținute în coloana menținută în condiții de regim, s-au scăzut valorile corespunzătoare pentru coloana goală (fără particule), la aceleași debite de fluid. Variația valorilor nete ale căderii de presiune sînt prezentate în funcție de debit în figurile 3—7. Fiecare curbă s-a obținut prin punctele determinate în aceleași condiții experimentale în trei sau patru cicluri succesive, constînd din creșterea debitului de aer pînă la obținerea stratului fîntînă stabil, urmată de reducerea lui pînă la zero. Se observă buna repetabilitate a datelor. Cifra Reynolds corespunzătoare experiențelor prezentate în figurile 3—7 a fost cuprinsă între: 1,7—23 pentru particulele C; 15—150 pentru particulele A; 18—290 pentru particulele B.

Pentru tipurile de particule utilizate la formarea stratului fîntînă în coloana cu diametrul de 80 mm, s-au efectuat determinări experimentale cu straturi ale căror înălțimi (de strat „afînat") au fost 115, 195, 275 și 355 mm, ceea ce revine la raporturi, între înălțime și diametrul coloanei (H/D_c) de 1,44, 2,44, 3,44 și 4,44. În aceste experiențe s-au utilizat trei dimensiuni de orificiu diferite, corespunzătoare raportului d_0/D_c = 0,0375, 0,0437 și 0,0625 (tabela 2).

În figurile 3*a* și *b* se prezintă curbele de cădere a presiunii prin straturi de particule *C* (d_0 = 0,715 mm) cu înălțimi inițiale de 115, 195, 275 și 355 mm, pentru



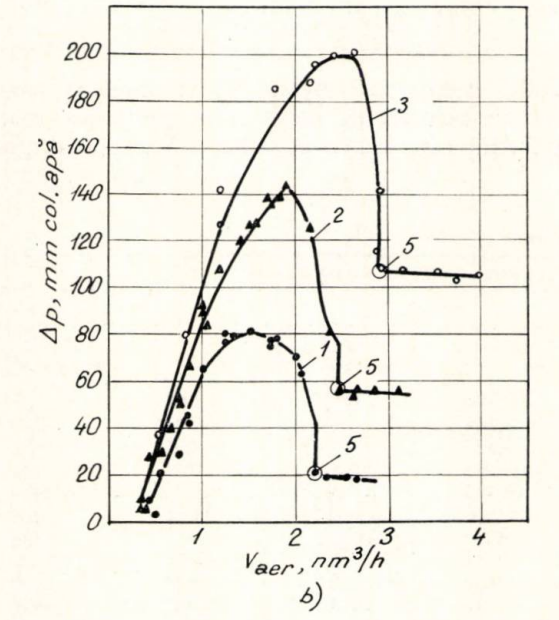


Fig. 3. Căderea de presiune în funcție de debitul de aer pentru particule C (d_p = 0,715 mm):

a — raport d_0/D_c = 0,0375; *b* — raport d_0/D_c = 0,0625; 1 — H = = 11,5 cm; 2 — H = 19,5 cm; 3 — H = 27,5 cm; 4 — H = = 35,5 cm; 5 — formarea stratului fîntînă stabilă.

două valori ale raportului d_0/D_c (0,0375, respectiv 0,0625). Din aceste figuri se remarcă similaritatea curbelor și formarea stratului fîntînă stabil la debite de aer a căror valoare crește cu creșterea înălțimii stratului. De asemenea, se observă că la mărirea înălțimii stratului cresc, atît valorile maxime ale căderii de presiune, cît și acelea corespunzătoare formării stratului fîntînă stabil. Se constată în plus o deplasare a maximului căderii de presiune spre debite mai mari cu creșterea înălțimii stratului.

În figurile 4 și 5 sînt date curbele de cădere de presiune în funcție de debitul de aer pentru raport d_0/D_c = 0,0375, utilizînd particule *A* (d_p = 1,865mm), cu înălțimi inițiale de strat de 115, 195, 275 și 355 mm și particule *B* (d_p = 2,29 mm), cu înălțimi inițiale de 115, 195 și 275 mm. Apariția valorilor negative de cădere de presiune în cazul particulelor *B* (fig. 5) se datorește efectului de tub Venturi.

În ceea ce privește căderea maximă de presiune și formarea fîntînii stabile, se pot face observații calitative similare cu acelea pentru stratul de particule *C*.

La stratul de particule mai mari (*B*), cu înălțimi inițiale de 195, și 275 mm în partea superioară a stratului, pe circa $^1/_4$ din înălțimea acestuia, există o oarecare tendință de fluidizare, înainte ca fîntîna să străpungă stratul. Această tendință la coloana utilizată (D_c = 80 mm) se manifestă numai în cazul particulelor *A* și *B*, ale căror valori ale raportului diametru particulă — diametru coloană sînt 0,02333 și, respectiv, 0,0286. Pentru particulele *A* această tendință există numai la valoarea raportului

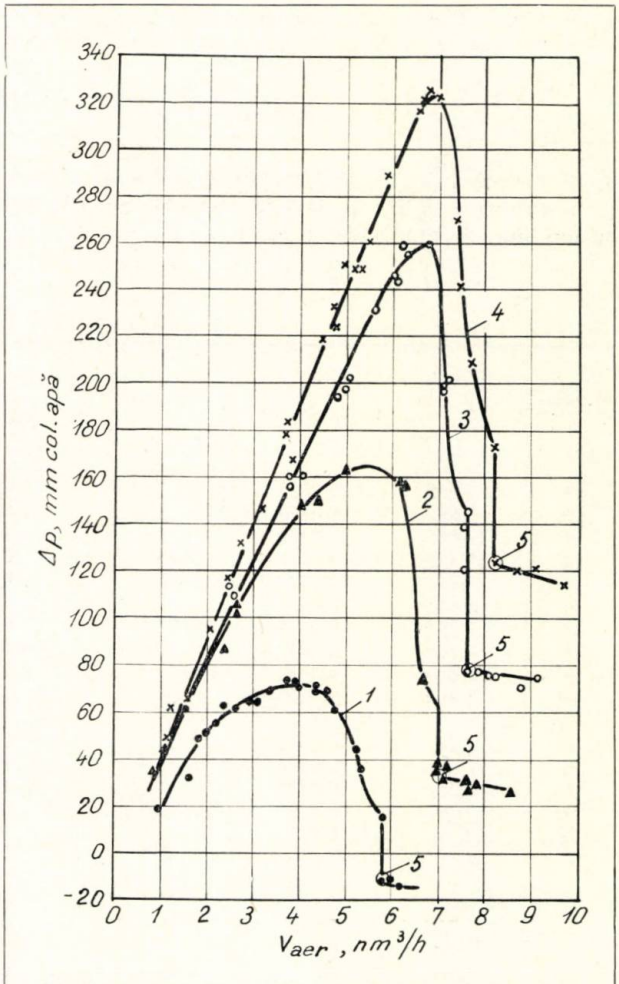


Fig. 4. Căderea de presiune în funcție de debitul de aer pentru particule *A* (d_p = 1,865 mm), la raport d_0/D_c = 0,0375:

1 — H = 11,5 cm; *2* — H = 19,5 cm; *3* — H = 27,5 cm; *5* — H = = 35,5 cm; *5* — formarea stratului fîntînă stabilă.

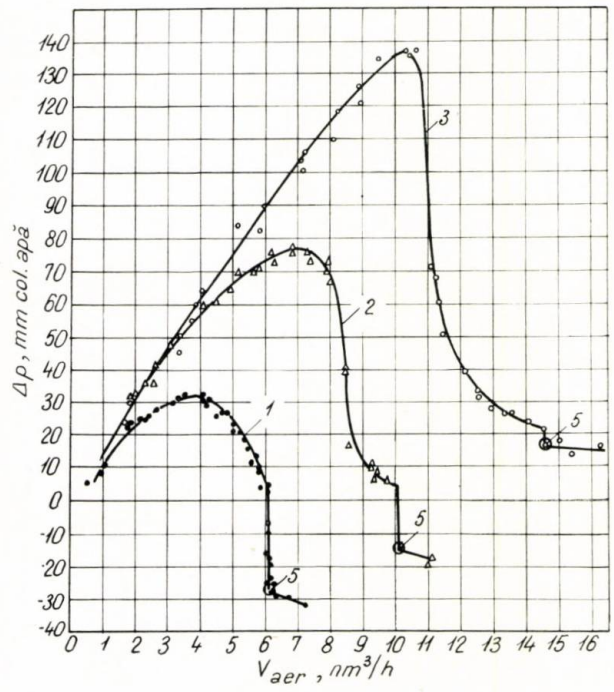


Fig. 5. Căderea de presiune în funcție de debitul de aer pentru particule B (d_p = 2,29 mm), la raport d_0/D_c = 0,0375:

1 — H = 11,5 cm; *2* — H = 19,5 cm; *3* — H = 27,5 cm; *5* — formarea stratului fîntînă stabilă.

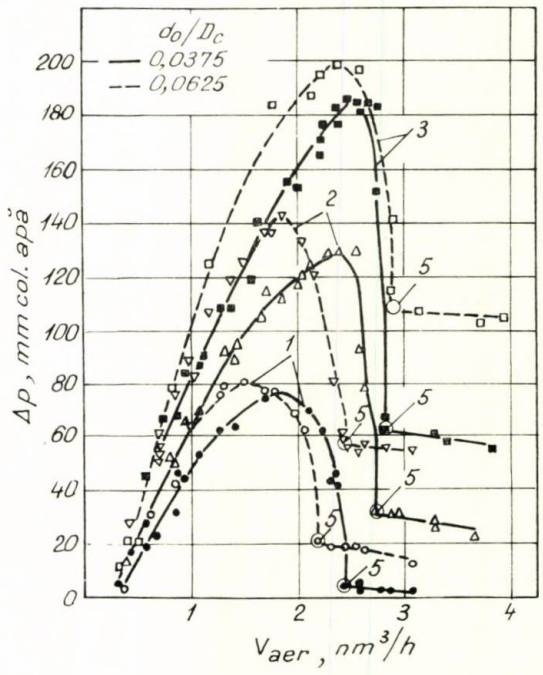


Fig. 6. Căderea de presiune în funcție de debitul de aer pentru particule C (d_p = 0,715 mm), la diferite înălțimi de strat și la două valori ale raportului d_0/D_c (0,0375 și 0,0625):

1 — H = 11,5 cm; *2* — H = 19,5 cm; *3* — H = 27,5 cm; *5* — formarea stratului fîntînă stabilă.

d_0/D_c = 0,0625 (fig. 7), pe cînd particulele B apare chiar și la raportul d_0/D_c de 0,0375 (fig. 5). Se observă că tendința de fluidizare se pronunță cu cît înălțimea stratului crește, fapt oglindit prin scăderea pantei curbei de pierdere de presiune în porțiunea precedentă străpungerii stratului, datorită, probabil, posi-

Tabela 3

VITEZA MINIMĂ DE MENȚINERE A FÎNTÎNII

Particule	d_p, mm	$\frac{d_0}{D_c}$	H, cm	Viteza minimă de menținere a fîntînii, m/s				
				experimental	ecuația (1)	Δ%*	ecuația (2)	Δ%*
A	1,865	0,0375	11,5	0,525	0,390	—25,7	0,565	+ 7,6
A	1,865	0,0375	19,5	0,697	0,508	—27,1	0,643	— 7,8
A	1,865	0,0375	27,5	0,795	0,603	—24,2	0,703	—11,6
A	1,865	0,0375	35,5	0,805	0,685	—14,9	0,749	— 7,0
A	1,865	0,0437	11,5	0,443	0,389	—12,2	0,574	+29,6
A	1,865	0,0437	19,5	0,487	0,508	+ 4,3	0,654	+34,3
A	1,865	0,0437	27,5	0,536	0,602	+12,3	0,713	+33,0
A	1,865	0,0625	11,5	0,520	0,464	—10,8	0,595	+14,4
A	1,865	0,0625	19,5	0,767	0,604	—21,2	0,679	—11,5
A	1,865	0,0625	27,5	1,010	0,716	—29,1	0,740	—26,7
B	2,29	0,0375	11,5	0,620	0,421	—32,1	0,565	— 8,9
B	2,29	0,0375	19,5	1,060	0,549	—48,3	0,644	—49,2
B	2,29	0,0375	27,5	1,460	0,652	—55,3	0,703	—51,9
B	2,29	0,0437	11,5	0,515	0,421	—18,3	0,574	+11,4
B	2,29	0,0437	19,5	0,780	0,548	—29,8	0,654	—16,2
B	2,29	0,0437	27,5	0,908	0,651	—28,3	0,714	—21,4
C	0,715	0,0375	11,5	0,188	0,136	—27,6	0,242	+28,7
C	0,715	0,0375	19,5	0,251	0,177	—29,5	0,276	+10,0
C	0,715	0,0375	27,5	0,282	0,210	—25,5	0,301	+ 6,7
C	0,715	0,0375	35,5	0,310	0,239	—22,9	0,321	+ 3,5
C	0,715	0,0625	11,5	0,227	0,162	—28,6	0,255	+12,3
C	0,715	0,0625	19,5	0,241	0,211	—15,2	0,291	+16,9
C	0,715	0,0625	27,5	0,310	0,250	—19,4	0,317	+ 2,3

* Δ% s-a calculat față de valorile experimentale corespunzătoare.

Ecuația 1 [7]: $v_m = (d_p/D_c)\ (d_0/D_c)^{1/3}\ [2gH\ (\rho_a - \rho_f)/\rho_f]^{1/2}$.

Ecuația 2 [8]: $Re = 5{,}1 \cdot 10^{-2}\ (Ar)^{0{,}59}\ (d_0/D_c)^{0{,}1}\ (H/D_c)^{0{,}25}$.

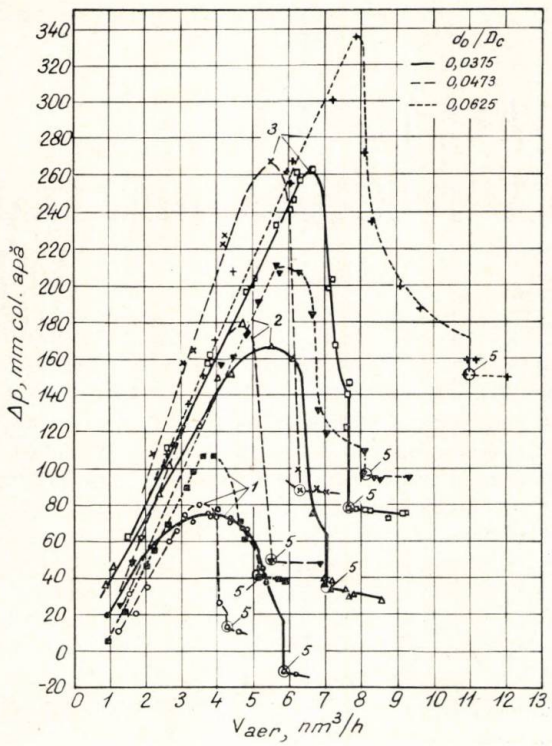


Fig. 7. Căderea de presiune în funcţie de debitul de aer pentru particule A (d_p = 1,865 mm), la diferite înălţimi de strat şi la trei valori ale raportului d_0/D_c (0,0375; 0,0437 şi 0,0625):
1 — H = 11,5 cm; *2* — H = 19,5 cm; *3* — H = 27,5 cm; *5* — formarea stratului fîntînă stabilă.

bilităţii de uniformizare a repartizării aerului pe întreaga secţiune a coloanei.

Pentru a scoate în evidenţă influenţa raportului d_0/Dc, pentru fiecare tip de particulă (C şi A), în figurile 6 şi 7 s-au trasat curbele suprapuse obţinute la înălţimi egale de strat. Figura 6 reprezintă cumulat curbele din figurile 3 *a* şi *b*. În figura 7 s-au prezentat datele din figura 4 şi date din nota precedentă [10], că în toate cazurile la regim staţionar de strat fîntînă căderile de presiune cresc cu creşterea valorii raportului diametru orificiu — diametru coloană. Aceasta se explică prin diminuarea efectului de jet cu creşterea diametrului orificiului.

Din figurile 6 şi 7 se observă, de asemenea, mărirea valorii căderii de presiune maxime cu creşterea diametrului orificiului de introducere a aerului şi deplasarea valorilor maxime spre debite de aer mai mici, cu cît diametrul orificiului este mai mare.

S-au comparat valorile experimentale ale vitezei minime de menţinere a fîntînii cu valorile calculate după ecuaţia lui Mathur — Gishler [7] (ec. 1) şi ecuaţia Nicolaev — Golubev [8] (ec. 2). Valorile calculate şi cele experimentale, precum şi diferenţele între ele, exprimate procentual faţă de valorile experimentale, sînt prezentate în tabela 3. Se observă că valorile calculate cu ecuaţia (1) sînt, în toate cazurile, mai mici decît cele experimentale, diferenţele fiind cuprinse între — 6,4 şi — 55,3%. Diferenţe mai mari s-au obţinut, în general, la rapoarte mai mici d_0/Dc şi, îndeosebi, la particulele cu diametrul mai mare.

Valorile calculate cu ecuaţia (2) prezintă diferenţe faţă de valorile experimentale cuprinse între — 51,9 şi + 25%. Se observă, în acest caz, că la înălţimi mici de strat (H = 115 mm) valorile calculate sînt mai mari decît cele experimentale. Diferenţele între valorile calculate şi cele experimentale scad pe măsură ce creşte înălţimea stratului şi devin negative la înălţimi mai mari de strat (H = 275 mm), pentru care ele rămîn, însă, destul de mari în valoare absolută pentru particulele A şi B.

Concluzii

Extinderea datelor experimentale din aceasta notă faţă de nota precedentă nu schimbă corelările calitative anterioare. Din alura curbelor obţinute s-a putut face în plus constatarea că pentru o geometrie dată a sistemului aparat-particule, valoarea maximă a căderii de presiune se deplasează, cu creşterea raportului diametru orificiu — diametru coloană, spre valori de debit de aer mai mici, tinzînd să se plaseze pe o curbă apropiată de o dreaptă.

Prelucrarea datelor în funcţie de numere nedimensionale, ca Re, Ar, precum şi interpretările cantitative între parametrii vor fi date în corelaţiile finale ale lucrării, după extinderea experienţelor pentru particule şi coloane cu diametre mai mari.

NOTAŢII

d_0 — diametrul orificiului de intrare a aerului, mm;
d_p — diametrul particulei, mm;
D_c — diametrul coloanei, mm;
g — acceleraţia gravitaţională, m/s²;
G_a — viteza de masă a aerului în secţiunea liberă a coloanei, kg/m²s;
H — înălţimea iniţială a stratului „afînat", mm;
v_m — viteza minimă de menţinere a fîntînii, m/s;
φ — unghiul conului;
μ_f — viscozitatea dinamică a fluidului (aer), kg/ms;
ν_f — viscozitatea cinematică a fluidului (aer), m²/s;
Δ_p — căderea de presiune, kgf/m²;
ρ_a — densitatea absolută a particulelor, kg/m³;
ρ_f — densitatea fluidului, kg/m³;

$$\mathrm{Ar} = \frac{d_p^3 g}{\nu_f^2} \cdot \frac{\rho_a - \rho_f}{\rho_f}$$ — criteriul lui Arhimede;

$\mathrm{Re} = d_p G_a/\mu_f$ — criteriul lui Reynolds.

Bibliografie

1. Brown, G. G. Unit Operations, Ed. John Wiley, 1955.
2. Cowan, C. B., Peterson, W. S. şi Osberg, G. L. În: Eng. J. nr. 5, 1958, p. 60.
3. Gishler, P. E. şi Mathur, K. B. Patent S.U.A. 2786280, 26 mart., 1957.
4. Leva Max. Fluidization, Ed. Mc. Graw Hill, 1959.
5. Madonna, L. A., Lama, R. F. În I.E.C., **52**, nr. 2, 1960, p. 69.
6. Madonna, L. A., Lama, R. F. şi Brisson, W. L. În: Brit. Chem. Eng., **6**, nr. 7, 1961, p. 524.
7. Mathur, K. B. şi Gishler, P. E. În: A. I. Ch. E. J. **1**, nr. 2, 1955, p. 157.
8. Nicolaev, A. M. şi Golubev, L. G. Isv. vîşih ucebn. zaved. S.S.S.R., himia i himiceskaia tehnol., nr. 5, 1964, p. 855.
9. Smith, J. W. şi Reddy, K. V. S. În: Can. Chem. Engrs., oct. 1964, p. 206.
10. Suciu, G. C. şi Pătraşcu, M. În: Chim. Ind. Génie Chimique, **104**, r. 10, 1971, p. 1304.
11. Zabrodskii, S. S. Gidrodinamika i teploobmen v psevdoojijenom sloe, Gosenrgoizdat, 1963.

* * *

T. Tănăsescu și V. Istodor

CONSIDERAȚII PRIVIND CALCULUL ȘI UTILIZAREA EFICIENTĂ A CICLOANELOR

Ciclonul face parte din categoria celor mai simple utilaje folosite pentru reținerea prafului din gaze. Costul redus, precum și avantajele unei exploatări fără complicații, ieftine și sigure, fac din ciclon un element întîlnit frecvent în instalațiile de separare a prafului din gazele rezultate din procese tehnologice sau din instalații de desprăfuiri sanitare [1, 2, 10].

Mijloacele de separare a prafului din gaze au evoluat intens în ultimul timp, avînd scopul dublu al recuperării materialului pulverulent valoros și al combaterii poluării atmosferice. Această evoluție, marcată prin producerea unor utilaje complicate și cu mare eficiență în separarea celor mai fine particule, nu a exclus în nici un caz folosirea cicloanelor ca primă treaptă de reținere.

În țara noastră, în industria chimică, metalurgică și a materialelor de construcții, cît și în alte industrii cu procese ce folosesc sau produc praful ca element finit, cicloanele intervin cu o pondere importantă în gama desprăfuitoarelor.

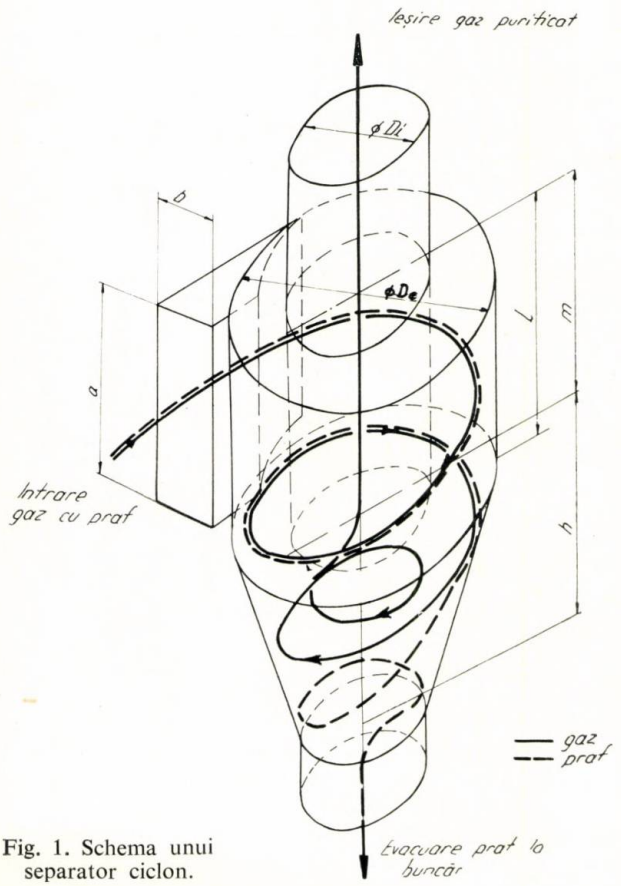


Fig. 1. Schema unui separator ciclon.

Nu în puține cazuri, aceste utilaje, ce pot atinge randamente de reținere de 90—95%, funcționează defectuos, cu eficacitate scăzută, datorită, în special, unui mod necorespunzător de alegere sau dimensionare. Determinări făcute pe diverse instalații în funcțiune de către specialiști din IPRAN, în perioada 1969—1971, au dus la depistarea multor cicloane cu randamente slabe, de pînă la 70%, datorită funcționării la debite scăzute, față de cele rezultate din calcul (în cele mai dese cazuri), sau deficiențelor de construcție. Totodată, la instalațiile de desprăfuire de la U.S.A.S. — Năvodari (măcinare secundară fosforite, acid fosforic), C.I.C. — Tr. Măgurele și C.C. — Craiova (măcinare calcar pentru pudrare), C.C. — Tîrnăveni (uscare bicromat) au fost verificate formulele de calcul expuse în continuare cu rezultatele variind între 80 și 95%, randamente de reținere în condițiile unor cicloane corect alese.

De multe ori, deci, cicloanele nu sînt calculate, ci se aleg pe baza unor criterii empirice nefundamentate din punct de vedere teoretic și practic. Este adevărat că pînă în prezent nu s-a ajuns la o unitate de vederi cu privire la calculul scurgerii gazului în ciclon și la cel al particulelor reținute, existînd mai multe metode de calcul mai mult sau mai puțin apropiate. Această situație nu trebuie însă să ne conducă la ideea eronată a alegerii arbitrare a cicloanelor, renunțînd la un calcul sau la o metodă ce ne poate apropia de performanțele reale ale unui ciclon.

În cele ce urmează, se vor face cîteva considerații asupra unor elemente de calcul sau de alegere a cicloanelor, spațiul nepermițînd decît o sumară trecere în revistă a acestor aspecte.

★

O serie de personalități, cum sînt Van Tongeren, Linden, Stairmand, Gelder, Miller și Lissman, Shepparg și Lapple, Rosin, Rammler și Barth, Feifel, Davies, Muhlard, MuschelKnautz și alții, au contribuit cu cercetările și concluziile lor la dezvoltarea teoriei cicloanelor.

Teoriile lor, cu excepția celei a profesorului Feifel, privesc cicloanele curente constituite dintr-un cilindru prevăzut cu intrare tangențială, la care ieșirea gazului se face printr-un tub central (fig. 1).

Gazul cu praf este introdus tangențial într-un recipient cu simetrie de rotație. În felul acesta, în separatorul ciclon se naște un curent rotativ. Sub influența forței centrifuge și a unui curent secundar format în separator, particulele circulă către periferie și în jos, intrînd astfel în buncărul colector de praf în care se depun, în timp ce gazul epurat părăsește separatorul ciclon printr-un tub montat în mijlocul lui.

1. Diametrul particulei-limită separate în ciclon și randamentul desprăfuirii

În general, toți cercetătorii în domeniul desprăfuirii centrifugale [3, 4, 5, 9] urmăresc să definească mărimea particulei ce va fi reținută în cicloanele studiate, deoarece aceasta influențează în final randamentul separării. Această particulă, numită particulă-limită, se află în echilibru sub acțiunea forței centrifuge, a forței de rezistență la curgerea pe suprafața cilindrică cu raza r_i și a forței de presiune.

Cu alte cuvinte, particulele de dimensiuni mai mari decît dimensiunea-limită pentru care a fost calculat ciclonul respectiv, ar trebui să fie separate în întregime. În interiorul ciclonului au loc totuși mișcări parazitare, care fac ca particulele mari să ajungă în gazul curat și particulele foarte mici să se depună.

Notînd cu d diametrul particulei-limită, se poate spune că, teoretic, particulele cu diametrul $> d$ nu pot străbate suprafața cilindrului imaginar cu diametrul D_i (fig. 1), în timp ce particulele de praf $< d$ străbat suprafața cilindrului imaginar și ajung în tubul interior. Curentul de gaz rotativ lucrează ca un ciur cu o anumită mărime de ochi, care, în cazul de față, reține toate particulele $> d$ și lasă să treacă toate particulele $< d$, de aceea particula cu diametrul d este definită ca particulă-limită.

După B a r t h [4], în majoritatea cazurilor este suficient ca drept măsură pentru randamentul de separare să se considere un procent de separare de 50% pentru particulele egale cu particula-limită. În figura 2 [5] se vede creșterea randamentului fracționar de separare în funcție de mărimea particulei (d_p) raportată la particula-limită (d). Practic, la o bună capacitate de separare a ciclonului pot fi, în general, considerate particulele mai mari decît particula-limită separate, iar cele sub această dimensiune neseparate.

Pentru calculul diametrului particulei-limită poate fi folosită următoarea formulă [3]:

$$d = \frac{3}{4}\sqrt{\frac{2g}{\pi}\cdot\frac{\mu D_e^2}{\gamma_p N v_1 D_1}\cdot\frac{K^4-1}{R^2}} \qquad (1)$$

în care:

$$R = \frac{De}{D_i}\cdot$$

Cu această formulă se poate analiza influența diverșilor factori dinamici asupra randamentului separării.

În primul rînd, ca randamentul total al unui ciclon să fie maxim este necesar ca d să fie minim posibil.

Avînd în vedere aceasta, din relația (1) se deduc următoarele legi pentru realizarea unor randamente maxime:

— diametrul ciclonului De să fie cît mai mic posibil;

— numărul de rotații ciclonare N să fie cît mai mare posibil;

— viteza de intrare a gazului în ciclon v_1 să fie cît mai mare posibil; există, însă, o limită superioară a vitezei de la care randamentul ciclonului nu crește prea mult, ca urmare a fenomenelor de turbulență; experiența arată că la viteze prea ridicate particulele antrenate în ciclon sînt proiectate în zona depresionară și aspirate în tubul interior al ciclonului;

— viscozitatea dinamică μ să fie cît mai mică, ceea ce înseamnă că pentru același gaz separarea prafului se face în cele mai bune condiții cînd temperatura gazului este mică;

— toți parametrii rămînînd aceiași, randamentul crește cînd greutatea specifică γ_p a materialului crește.

Se constată că, în general, randamentul real este inferior randamentului calculat cu ajutorul formulelor. Acest fenomen este normal căci, pe de o parte, există în permanență respirarea particulelor în zona centrală depresionară, iar pe de altă parte particulele de praf sînt rar sferice și suprafața lor exterioară de contact este mai mare decît cea de care s-a ținut cont, ceea ce mărește tot atît forța de viscozitate.

Cu toate acestea, există cazuri cînd randamentul real depășește randamentul calculat, cazuri întîlnite frecvent la transportul pneumatic al pulberilor, unde concentrația prafului în aer este foarte mare în comparație cu cea dintr-un transport simplu de aer. Această concentrație importantă sporește tot atîta posibilitățile de șoc între particule, șocuri după care particulele mari antrenează pe cele mici în mișcarea către peretele ciclonului.

Se consideră că măsurarea randamentului de separare al prafului într-un ciclon, pe baza procentelor diferitelor fracțiuni de mărimi de particule, este justă. S-a constatat că eficiența ciclonului scade o dată cu creșterea fineței medii a materialului.

Experiențele și cercetările efectuate au arătat că randamentul de separare a unui ciclon poate fi determinat pe baza ponderii particulelor de praf cu diametrul de 10 μ în praful colectat.

2. Pierderea de sarcină în ciclon

Pierderea de sarcină [4,8] în ciclon se poate calcula, cu următoarea formulă [4]:

$$\Delta_p = \xi\frac{v^2}{2g}\gamma. \qquad (2)$$

Coeficientul de rezistență ξ se raportează la o viteză imaginară, care rezultă din debitul de gaz împărțit la suprafața frontală a părții cilindrice a ciclonului.

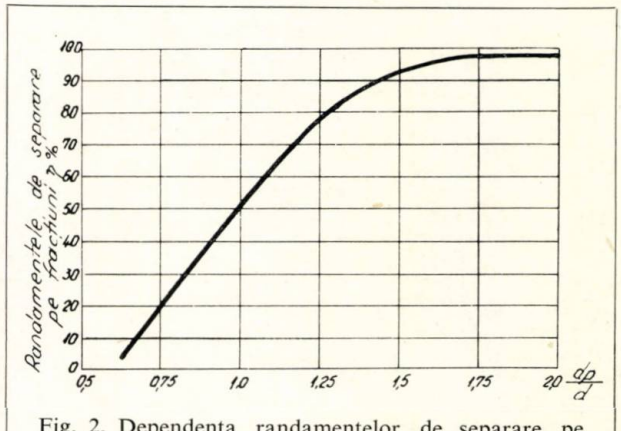


Fig. 2. Dependența randamentelor de separare pe fracțiuni de mărimea granulației.

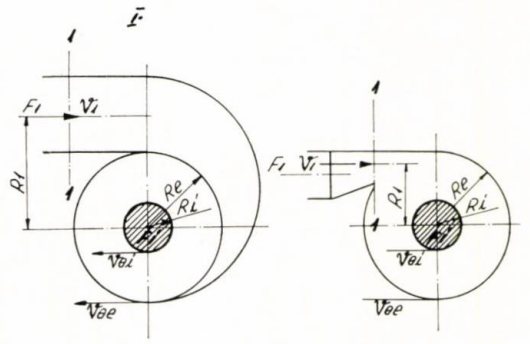


Fig. 3. Condiţiile de intrare ale ciclonului. I. intrare în spirală; II. intrare în fantă.

Această definiţie are avantajul că valoarea coeficientului de pierdere de sarcină poate servi şi ca mărime pentru costul de exploatare a separatoarelor cu acelaşi necesar de spaţiu şi acelaşi debit de gaze.

În literatura de specialitate valoarea coeficientului de pierdere de sarcină este raportată, de regulă, fie la viteza corespunzătoare secţiunii de intrare a ciclonului (v_1), fie la viteza corespunzătoare secţiunii de intrare în cilindrul interior (v_1).

Valoarea lui ξ este dată de relaţia:

$$\xi = \zeta R^4 \tag{3}$$

unde ζ este coeficientul de rezistenţă, referit la cilindrul interior, el se calculează cu relaţia:

$$\zeta = \varphi^2 \left\{ k\varphi^{-\frac{2}{3}} + 1 + \frac{1}{R}\left[\frac{1}{(1-\varphi H\lambda)^2} - 1 \right] \right\} \tag{4}$$

în care:

$$H = \frac{2h}{D_i} \tag{5}$$

$$\varphi = \frac{v_{\theta i}}{v_i} = \frac{1}{\frac{F\alpha'}{R} + \lambda H} \tag{6}$$

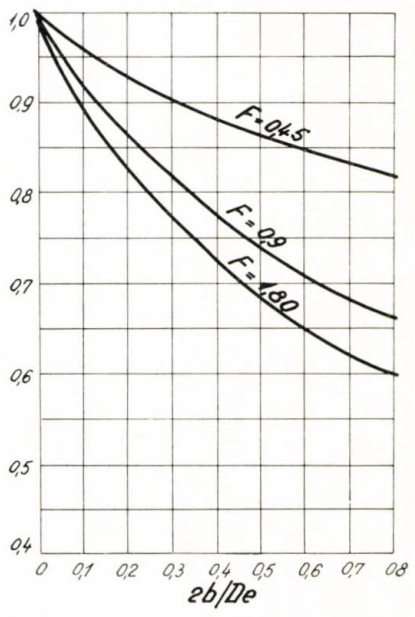


Fig. 4. Dependenţa factorului de corecţie α de raportul 2b/De şi $F = \frac{F_1}{F_2}$ pentru forma de intrare II.

iar:

$$F = \frac{F_1}{F_i} \tag{7}$$

k este coeficient ce depinde de tubul interior şi are următoarele valori: pentru muchii ascuţite ale tubului de evacuare cilindric $K = 4{,}4$, iar pentru muchii rotunjite ale tubului de evacuare cilindric $K = 3{,}41$;

λ — coeficientul de frecare a gazului cu pereţii ciclonului; el se calculează cu relaţia aproximativă [8]:

$$\lambda = 0{,}005\,(1 + 3\sqrt{\delta}) \tag{8}$$

unde δ este coeficientul de amestec dat de relaţia:

$$\delta = \frac{G_p}{\sqrt{\gamma}}. \tag{9}$$

Factorul de corecţie α' este definit de relaţia [8]:

$$\alpha = \frac{v_1 R_1}{v_{\theta e} R_e} = \frac{v_1 D_1}{v_{\theta e} D_e} = \alpha' \frac{D_1}{D_e} \tag{10}$$

sau:

$$\alpha' = \alpha \frac{D_e}{D_1} \tag{11}$$

şi are valori diferite în funcţie de intrarea gazului în ciclon.

În figura 3 sînt expuse două posibilităţi referitoare la intrarea gazului.

La forma de intrare I gazul este condus după o spirală.

La forma de intrare II gazul este condus după o fantă dreptunghiulară în peretele exterior ciclonului. Pentru forma de intrare II, factorul α se poate calcula cu valorile date în diagrama din figura 4. Primele cicloane s-au construit cu intrare spirală. Ea se foloseşte şi astăzi destul de des. În cazul unei forme corecte, nu are loc nici o strangulare, ci curgerea este puţin frînată datorită frecării de pereţi. În acest caz, factorul de corecţie se calculează cu relaţia [8]:

$$\alpha = 1 + \sqrt{\frac{3}{4}\pi\lambda} \cdot \left(1 + \frac{2R}{\sqrt{\pi F}} \right). \tag{12}$$

3. Clasificarea cicloanelor din punct de vedere constructiv

Pentru randamentul ciclonului este absolut indiferent în ce mod este realizată mişcarea de rotaţie în interiorul lui. În figura 5 a, mişcarea de rotaţie este produsă prin introducerea tangenţială a curentului de gaz. Rotaţia poate fi obţinută prin montarea unei spirale pe ciclon, ca în figura 5 b, sau a unui aparat de dirijare la intrare, ca în figura 5 c.

După modul de intrare a gazului se pot deosebi, în practică, cicloane tangenţiale şi cicloane axiale.

Nu este neapărat necesar ca gazul să fie introdus prin partea superioară a ciclonului, în multe cazuri fiind indicat să fie introduse şi prin alte părţi ale spaţiului de separare. Acest lucru este valabil şi pentru evacuarea gazului epurat. În figura 5 d, bunăoară, evacuarea gazului epurat se face prin partea inferioară a ciclonului. Figura 5 e, prezintă o dispunere orizontală a separatorului ciclon cu introducerea gazului la mijloc şi evacuarea lui şi a prafului la capătul separatorului (filtrul cu vîrtej al lui Feifel).

În practică, pentru caracterizarea diferitelor tipuri de separatoare se folosesc denumiri speciale. Deosebirile nu stau, însă, în principiul de desprăfuire, ci în caracteristicile exterioare. Dacă se asamblează mai multe cicloane într-o singură unitate, atunci este vorba despre desprăfuitoare multiple, desprăfuitoare multicelulare, cicloane multiple, multicicloane și altele. La acest tip de construcție se folosesc, de regulă, unități foarte mici.

4. Proiectarea cicloanelor ținînd seama de costul instalării și exploatării lor

La alegerea corectă și la proiectarea separatoarelor ciclon pentru anumite condiții de exploatare trebuie să se țină seama de o serie de factori. Alături de capacitatea de separare, un rol important îl au cheltuielile de exploatare și de investiție și necesarul de spațiu.

S-a arătat în lucrare că prin mărimea „particulei-limită'' se înțelege mărimea particulei corpurilor solide la care randamentul fracțional de separare este exact 50%.

Granulația-limită este o măsură pentru capacitatea de separare.

Pentru caracterizarea randamentului de separare a unui anumit tip de ciclon, Barth a introdus numărul caracteristic de separare B. Acesta este definit de relația:

$$B = \frac{W \cdot v}{De \cdot g} \cdot \tag{13}$$

Relațiile de calcul pentru W și v sînt următoarele:

$$W = \frac{V\gamma h}{4\pi h \Delta p \varphi^2} \tag{14}$$

și

$$v = \frac{4V}{\pi De^2} \cdot \tag{15}$$

Cu condiția asemănării geometrice și pentru aceeași valoare a lui B, sînt de așteptat aceleași traiectorii ale particulelor de praf și același randament de separare.

Numărul B dă, așadar, posibilitatea de a compara diferite tipuri de cicloane pentru același debit de gaz și aceleași mărimi geometrice, adică pentru același disponibil de spațiu. Pentru determinarea lui B trebuie cunoscute, pe lîngă dimensiunile geometrice și condițiile de exploatare, pierderea de sarcină a ciclonului și coeficientul h.

Se determină apoi prin relația (14) W și, de aici, cu relația (13) poate fi calculat B.

În relația (13) viteza de coborîre W arată capacitatea de separare. În afară de aceasta, B ține seamă de necesarul de spațiu care este reprezentat prin viteza v și de cheltuielile de investiție care sînt exprimate prin diametrul De al ciclonului.

Dacă se menține caracteristica B constantă și dacă se analizează interdependența dintre capacitatea de separare a instalației de cicloane, care este dată de viteza de coborîre W a particulei-limită, și diametrul De, atunci rezultă că ea devine cu atît mai bună (la aceeași pierdere de sarcină Δp, adică la cheltuieli egale de exploatare), cu cît diametrul De este ales mai mic (W este direct proporțional cu De).

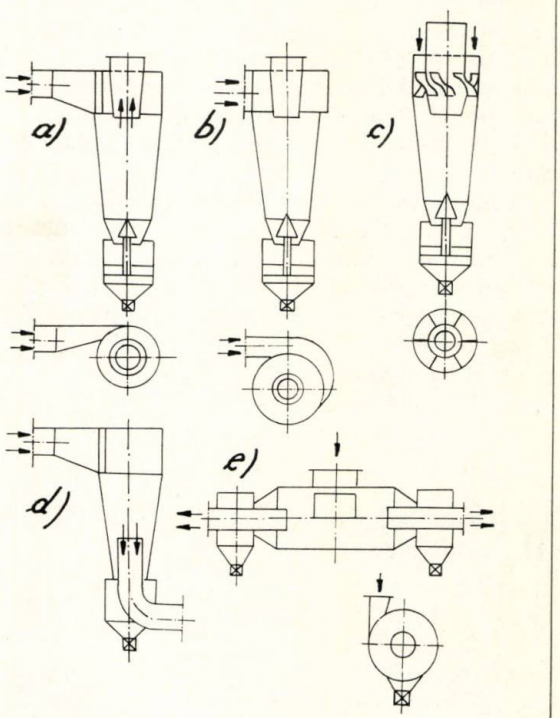


Fig. 5. Tipuri constructive de cicloane.

Trebuie să se țină seamă de faptul că diametrul De nu poate fi ales oricît de mic, pentru a evita pericolul reagitării particulelor solide separate. Această limită poate fi stabilită pentru fiecare tip de ciclon cu ajutorul numărului caracteristic al lui Froude:

$$Fr = \frac{v}{\sqrt{De g}} \cdot \tag{16}$$

O dată cu micșorarea diametrului De, cheltuielile de investiție cresc în aceeași măsură, deoarece pe suprafața de bază dată trebuie montate cu atît mai multe separatoare, cu cît diametrul lor este ales mai mic.

La mărirea sau micșorarea separatoarelor ciclon, corespunzător modificării diametrului lor De, se presupune că separatoarele vor fi mărite sau micșorate asemănător din punct de vedere geometric, astfel încît caracteristica lor ξ rămîne aceeași.

Pentru interdependența dintre capacitatea de separare și cheltuielile de exploatare, cînd suprafața de bază a instalației rămîne aceeași și cînd nu este modificat diametrul cicloanelor montate pe ea, sînt valabile următoarele:

— dacă diametrul cicloanelor nu se modifică, atunci și cheltuielile de investiție rămîn aceleași;

— capacitatea de separare (viteza de coborîre W a particulei-limită devine cu atît mai bună, cu cît se alege mai mare debitul și cu aceasta și viteza v; W scade hiperbolic o dată cu mărimea lui v);

— cu aceasta cresc, însă, la pătrat și cheltuielile de exploatare (pierderea de sarcină Δp), o dată cu v, așa cum rezultă din relația (2);

— și aici este valabil faptul că trebuie evitat pericolul reagitării prafului separat, și anume prin aceea că viteza v nu se alege prea mare.

Din cele expuse se observă că separatoarele-ciclon pot prezenta, de fapt, aceeași caracteristică B și ξ, totuși, privitor la capacitatea lor de separare, necesarul de loc și cheltuielile de exploatare și investiție pot fi foarte diferite.

Caracteristicile au o serie de posibilități de utilizare.

Una dintre posibilitățile de utilizare a caracteristicilor ξ și B determinate prin experiențe constă în faptul că ajută la determinarea dimensiunilor cicloanelor, cînd sînt date: particula-limită, pierderea de sarcină maximă admisibilă și debitul de gaz al separatorului.

Aceasta rezultă astfel:

— din relațiile (15) și (2) se găsește:

$$De = \left[\frac{\xi\gamma\,(4V)^2}{\Delta_p\, 2g\pi^2}\right]^{1/4} \tag{17}$$

— dacă se introduc relațiile (17) și (15) în relația (13), se obține:

$$B\xi^{3/4} = 0{,}845\,\frac{w\Delta p^{3/4}}{\gamma^{3/4}\,V^{1/2}}\,. \tag{18}$$

Cu ajutorul relației (18) se poate determina o valoare foarte precisă pentru produsul $B\xi^{3/4}$, dacă sînt date particula-limită, respectiv viteza sa de coborîre W, pierderea de sarcină Δp, debitul V și greutatea specifică ν a gazului.

Dacă viteza de coborîre W a particulei-limită nu este dată direct, ci diametrul d al particulei-limită, se poate determina W după următoarea relație:

$$W = \frac{d^2\,(\gamma_p - \gamma)}{18\,\mu}\,. \tag{19}$$

Această relație este valabilă pentru domeniul legii de rezistență a lui Stokes și pentru particule sferice. Diametrul particulei-limită este întotdeauna atît de mic, încît trebuie să se țină seamă de legea lui Stokes.

5. Factorii care influențează randamentul separării și pierderea de sarcină în cicloane (7—9)

Separatoarele-ciclon sînt echipate cu piese speciale, a căror influență se răsfrînge parțial asupra pierderii de sarcină și a randamentului separării.

Astfel, s-a constatat că, singură, piesa de trecere dintre conductă și ștuțul de intrare în ciclon reprezintă pînă la 60% din pierderea de sarcină totală a separatorului.

La ștuțul de ieșire procentul crește și mai mult. În nici un caz nu se recomandă amplasarea directă la flanșa tubului de evacuare a unei reducții sau a unui cot.

La montarea coturilor pe ștuțul de intrare în ciclon cu curbura în sus sau împotriva sensului de turbionare au apărut pierderi de sarcină de ordinul a 15 kgf/m^2, precum și reducerile randamentului separării.

Celelalte montări de coturi pe ștuțul de intrare în ciclon se pot folosi în practică, deoarece nu au prezentat dezavantaje față de aducția directă a gazului.

La montarea cu un unghi de 15° în jos a ștuțului de intrare a apărut, la aceeași pierdere de presiune, o creștere a randamentului de separare cu 1%. Deși creșterea randamentului este mică, ea trebuie luată în considerație, deoarece se obține fără un necesar suplimentar de energie.

Legarea directă a conductei de aducție a gazului la separatorul ciclon a dus la o sporire de circa 17 kgf/m^2 a presiunii, la același debit de gaz, și o reducere cu 0,5% a randamentului separării. Această experiență a confirmat rezultatele date în literatura de specialitate, după care viteza optimă de intrare în ciclon este de 10 pînă la 15 m/s (viteza în conducta de aducție a gazului atingînd 20 m/s și, în alte cazuri, mai mult).

S-a constatat că efectul turbionului asupra evacuării prafului este destul de pronunțat, datorită faptului că, pe de o parte, praful separat este din nou agitat și, pe de altă parte, praful ajuns în rotație datorită turbionului acționează puternic, erodînd elementele de închidere de dedesubt.

Turbionul poate fi frînat prin montarea unui con de acoperire. Prin introducerea acestui element de construcție s-au putut obține îmbunătățiri ale randamentului de separare cu cîteva procente, fără modificarea pierderii de sarcină.

Experiențele au arătat clar că folosirea tuburilor pentru evacuarea prafului și a buncărelor intermediare este avantajoasă.

Teoria separării prafului în cicloane este exactă, dacă particulele de praf sînt distribuite individual în gaz și nu se aglomerează.

Trebuie să se țină seamă de formarea aglomeratelor la granulații sub 5 μ și, mai ales,, în domeniul particulelor sub și în jur de 1 μ. În acest caz, ciclonul separă mai bine decît după calcule.

Dacă particulele se aglomerează, atunci de cele mai multe ori se prind și de pereți. Aici este valabilă regula ca viteza de intrare să fie mai mică de 10 m/s, și atunci depunerile sînt afînate și cad prin greutatea proprie sau vibrații. La materialele care se prind mai tare de pereții cicloanelor este necesar ca aceștia să se execute netezi, să fie lustruiți sau să fie căptușiți cu materiale plastice. În cazuri foarte grele se execută cicloane și din cauciuc, la care depunerile se desfac prin vibrații și deformarea pereților de cauciuc.

În cazul particulelor tari, cu granulație peste 50 sau 100 μ, separarea este adesea incompletă, deoarece, în special la raze mici ale cicloanelor, multe particule mici ajung în tubul de evacuare. Deosebit de rău se comportă particulele de cauciuc și particulele din material plastic cubice. Măsura cea mai eficace împotriva antrenării lor în tubul de evacuare este o rază mare a ciclonului, la o viteză mică de intrare.

La o concentrație a prafului în gaze de peste 5 sau 10 g/m^3, trebuie ca orificiul de ieșire să fie mai mare cu 1,2 pînă la 1,4 ori decît orificiul tubului de evacuare. În cazul concentrațiilor mari de praf, se montează mai multe cicloane în serie.

Dacă sînt amplasate cicloane paralele fără ecluze la același buncăr colector de praf, există pericolul scurgerii în scurtcircuit a gazului prin buncărul colector. Prin aceasta randamentul de separare al bateriei de cicloane poate deveni considerabil mai prost decît cel al separatorului individual.

6. Alegerea tipului de ciclon optim

Fiecare ciclon este stabilit prin valorile rapoartelor R și φ · Dacă acestea sînt date, atunci $F{\cdot}\alpha'$, respectiv F, este, de asemenea, stabilit din relația (6), pentru valori cunoscute ale lui α' și λ. În cazul a trei parametri cunoscuți se poate rezolva orice problemă de desprăfuire cu cicloane complet diferite, care se deosebesc esențial după tip de construcție, mărime și pierdere de sarcină. Dacă pentru comparație se admit numai cicloane cu aceeași suprafață de bază sau același volum, atunci acela cu pierderea de sarcină cea mai mică va fi, în general, cel mai potrivit. Dacă două cicloane de comparat au aceeași rază, adică aceeași suprafață frontală și același debit de gaz, deci același v, atunci la un randament egal de separare, care este exprimat prin viteza de coborîre a particulei-limită W (cifra caracteristică de separare B la fel de mare), ciclonul cu pierderea de sarcină mai mică (adică cifra caracteristică ξ mai mică) este apreciat ca fiind mai bun.

Cu ajutorul calculatorului s-au căutat, pentru mai multe ordine de mărimi ale lui B, perechile de valori (H, R) pentru valorile coborîte ale lui ξ și F. α' aferente. Punctele optime corespunzătoare sînt trecute în figura 6 și sînt legate prin curba b.

Diagrama este valabilă pentru toate cazurile cu coeficienți medii de amestec $\delta \simeq 0{,}05$ pînă la circa 0,2 și $\lambda = 0{,}01$, care apar, de obicei, în industria chimică.

În calcul nu s-au admis valori mai mici de 1,4 pentru R, deoarece în mod practic nu au sens. În diagramă sînt înregistrate tipurile optime teoretice TO-6 pînă la TO-3, pentru o comparație cît mai clară (curba b). Curba a s-a apreciat de către Barth

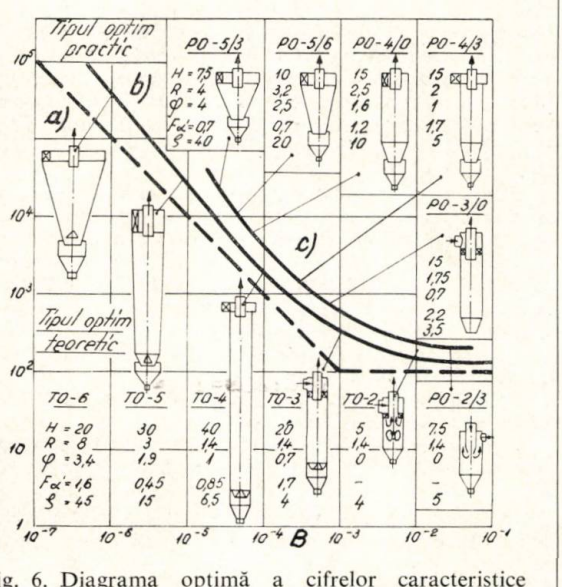


Fig. 6. Diagrama optimă a cifrelor caracteristice raportate la volum:
a) curba limită după Barth;
b) curba teoretică;
c) curba optimă practică.

și Leineweber pentru separatoare centrifugale rotative, și în partea orizontală a curbei pentru celula axială, ca curbă-limită. Tipurile optime se apreciază după viteza de coborîre W a particulei-limită. În figura 6 sînt indicate prin curba C tipurile optime practice, curba fiind rezultată din date experimentale.

Desigur, cele expuse nu reprezintă decît o succintă parcurgere a problemelor legate de calculul și alegerea judicioasă a acestor elemente indispensabile în procesele de separare a prafului din gazele industriale. Continuarea cercetărilor pentru confirmarea metodei optime de calcul prin rezultate practice, stabilirea unor tipuri originale de cicloane și trecerea la fabricarea lor în serie sînt cerințe imperioase ale industriei, cerințe ce preocupă pe toți cei legați de activitatea de cercetare, proiectare și exploatare a sistemelor de desprăfuire.

NOTAȚII FOLOSITE

V — debitul de gaz vehiculat, m³/s;
γ — greutatea specifică a gazului kgf/m³;
μ — viscozitatea dinamică a gazului, kgf s/m²;
Gp — cantitatea de praf transportată, kgf/s;
γ_p — greutatea specifică a particulei de material, kgf/m³;
g — accelerația gravitației: 9,81 m/s;
De — diametrul mantalei ciclonului, m;
Di — diametrul țevii de evacuare a gazului din ciclon, m;
D_1 — diametrul corespunzător distanței Ri de la axa ciclonului la mijlocul intrării ciclonului, m;
F_1 — ab — secțiunea intrării în ciclon, m²;
F_i — secțiunea tubului de evacuare $= \dfrac{\pi D_i^2}{4}$, m²;
h — distanța măsurată de la partea inferioară a ciclonului la cilindrul interior, m;
v — viteza medie axială imaginară, m/s;
v_1 — viteza medie de intrare a gazului în ciclon, m/s;
v_i — viteza axială medie în secțiunea transversală a intrării tubului de evacuare, m/s;
$v_{\theta i}$ — viteza tangențială medie pe suprafața cilindrică imaginară de diametru Di, m/s;
$v_{\theta e}$ — viteza tangențială medie pe suprafața cilindrică de diametru De, m/s;
W — viteza de cădere a particulei limită, m/s;
Δp — pierderea de sarcină în ciclon, kgf/m²;
ζ — coeficient de rezistență, referit la cilindrul interior;
ξ — coeficient de rezistență a ciclonului;
λ — coeficient de frecare a gazului cu pereții ciclonului;
δ — coeficient de amestec;
α, α' — factori de corecție;
k — coeficient depinzînd de tubul interior;
N — numărul de rotații ciclonare;
B — număr caracteristic de separare.

Bibliografie

1. Muhlrad, S. W. În: Chaleur et Industrie **35**, nr. 343, febr. 1954.
2. Cherrett, N. În: J. Inst. Fuel, **XXXV**, nr. 257, iun. 1962.
3. Istodor, V. În: Revista Metalurgia, nr. 7, 1971.
4. Barth, W. și Leineweber, Beurteilung und Auslegung von Zyklonabscheidern. Staub. **24**, nr. 2, 1964.
5. Darth, W. Berechnung und Auslegung von Zyklonabscheidern aufgrund neurer Untersuchungen, B.W.K., 8, nr. 1, Düsseldorf, ian. 1956.
6. Leineweber, L. Auslegung von Zyklonabscheidern nach vorgegebenen Werten für Grenzkorn, Druckverlust und Durchsatz. Staub-Reinhaltung der Luft, **27**, nr. 3, 1967.
7. Petroll, J., Quitter, V., Degner B. și Lokaiczyk, P. Zyklonabscheider für die Braunkohlenindustrie und ihre Zusatzeinrichtungen. Sonderdruck aus der Zeitschrift Bergbautechnik, **16**, nr. 1, ian. 1966, p. 28–35.
8. Kriegel, E. În: Aufbereitungs-Technik, nr. 1, ian. 1968.
9. Muschenlknautz, E. Auslegung von Zyklonabscheidern in der technischen Praxis. Staub Reinhaltung der Luft, **30**, nr. 5, 1970.
10. * * * Cercetări și determinări ale randamentelor unor cicloane la U.S.A.S. Năvodari, CIC — Turnu Măgurele, C. C. Tîrnăveni — IPRAN — Studiu pentru tipizarea cicloanelor.

◇ ◇ ◇ ◇ ◇

A. D. Petrescu

DIN ISTORIA CHIMIEI

NICOLAE IORGA ŞI ISTORIA CHIMIEI ROMÂNEŞTI

Nicolae Iorga, unul din cei mai de seamă istorici şi om de ştiinţă al poporului român, recunoscut pentru personalitatea sa deosebită şi pe plan internaţional, s-a născut în anul 1871 la Botoşani.

El a fost membru al Academiei Române şi profesor la Universitatea din Bucureşti şi onorat elogios ca doctor honoris cauza al mai multor universităţi şi membru al mai multor academii şi societăţi ştiinţifice străine.

Opera sa cuprinde aproape 1 200 volume şi circa 25 000 de articole şi conferinţe, tratînd majoritatea aspectelor istoriei româneşti, între care şi probleme privind chimia.

★

Studiul operei lui Nicolae Iorga permite alcătuirea unei istorii a chimiei româneşti din secolul al XVI-lea pînă în secolul al XIX-lea, urmărind diferitele stadii de dezvoltare a acesteia, comparativ cu evoluţia chimiei în diferite ţări, în diferite perioade istorice, ceea ce arată şi evoluţia diferitelor tehnologii cu caracter chimic.

I. Chimia în secolul al XVI-lea

Unele documente studiate de Nicolae Iorga cuprind şi aspecte ale unor meşteşuguri cu profil chimic din secolul al XVI-lea, în Ţările române.

În 1567, Alexandru Lăpuşneanu voia să facă o „fabrică" de bere „pro gusti nostri ipsius", cu doi meşteri berari aduşi din Bistriţa [1].

Începuturile industriei în Principate au caracter net de clasă, după cum rezultă chiar din acest text al vremii. Berea urma să fie produsă numai pentru „gustul" lui Alexandru Lăpuşneanu.

În acea epocă, o parte din coloranţi erau aduşi din import. Astfel, Alexandru Lăpuşneanu trimite după coloranţi în Polonia, cu care avea intense relaţii comerciale [1].

Spre sfîrşitul acestui secol, pe la 1590—1591, în Moldova, la Trotuş, tăbăcăria era cunoscută de un cojocar numit Suciu Mihai, care era şi şoltuzul localităţii, meşteşugarul deţinînd şi o importantă funcţie administrativă locală [1]. Producţia de bere şi de tăbăcărie este cunoscută de la 1900 î.e.n., de pe vremea faraonului Sesostris [2].

II. Chimia în secolul al XVII-lea

În documentele secolului al XVII-lea, printre meşteşugarii vremii sînt citaţi şi zugravii şi pictorii, atît din ţară, cît şi din străinătate [1].

Printre coloranţii utilizaţi în acest secol erau: „făioară albă de Veneţia" care se cumpăra cu ocaua, „hărtioara de carmil roşu" care se vindea cu duzina, lazur albastru şi verde, „indibi (indigo), chinovar pisat şi nepisat, „ohră" (ocru), „vernilacu" şi alţi coloranţi [1]. Veneţia comercializa în deosebi kermesul din Orient [3].

Încă din secolul al XVI-lea, dezvoltarea noilor căi maritime şi oceanice au dus la comercializarea mai intensă a coccionelei, formată din corpurile insectei Coccus cacti din Mexic, şi a indigoului adus din India [4].

Tehnologia sticlei era cunoscută în detaliu în Europa încă din secolul al XVI-lea. În 1556, la Basel, Georgius Agricola, în cartea sa „De re metallica", capitolul al XII-lea, descria tehnologia obişnuită pe atunci în Germania şi Boemia. În perioada 1551—1615 s-a răspîndit în Europa obiceiul ca toţi principii să aibă fabricile lor de sticlă, care să lucreze după tehnologia italiană [4].

Primele date despre producţia de sticlă în Ţara-Românească le avem din 1621, cînd sînt menţionaţi, la Tîrgovişte doi sticlari: Pavel şi Stan. Prima „glăjărie" adică fabrică de sticlă este înfiinţată în timpul lui Matei Basarab [1].

Tehnologia tăbăcirii s-a dezvoltat în secolul al XVII-lea în Moldova şi Ţara Românească. În 1623, la Huşi, Episcopia avea un curelar şi un cojocar. În timpul lui Constantin Brîncoveanu de aici se trimeteau Sultanului „cojoace de samur". În 1640, la Tîrgovişte, era cojocarul Petriman, iar la Bucureşti, în 1662, era cojocar Cîrstea, feciorul lui Dumitru Căzălbaşul (Persanul) [1].

Acest persan a adus, probabil, la Bucureşti şi tehnologia de tăbăcire a pieilor fine de oi şi capre, care, de obiceiu, se aduceau din Orient.

Şi la Iaşi, în 1680, exista breasla curelarilor [1].

Matei Basarab avea o „moară de hîrtie" după modelul celor din Transilvania [1], prima moară de hîrtie a fost semnalată în 1534, deci cu un secol mai înaintea celei din Muntenia. În Moldova, prima moară de hîrtie a fost înfiinţată la Piatra Neamţ [5].

Exploatarea ţiţeiului în Principate este semnalată de călugărul călător Baudinus, în 1646, în localitatea denumită sugestiv Păcura, de lîngă Bacău [6]. În acea perioadă, ţiţeiul extras lîngă Bacău era folosit pentru uns osiile de la roţile căruţelor şi ca alifie pentru „tămăduirea bubelor" [7].

În Europa, exploatări de ţiţei contemporane celor din Moldova au fost cele din 1640, la Monte Chiaro şi Piacenza, în Italia, şi în 1649, în Galiţia [3].

Un produs foarte căutat în secolul al XVII-lea era potasă, utilizată, mai ales, la fabricarea sticlei. În 1652, la Drăcşani în Moldova un călător străin citează existenţa unei fabrici de potasă a unui scoţian Black [1]. Producţia de potasă în Moldova şi comercializarea ei de către englezi îşi are explicaţia în faptul că în Anglia, în 1615, prin „Proclamation touching Glasses" se interzicea utilizarea lemnului la fabricarea sticlei. Apariţia sticlei tip cristal produsă cu potasă a fost menţionată în documentele vremii în 1677, iar în 1679, Kunckel Johann o citează în cartea sa „Ars vitraria experimentalis". În ediţia a doua a acestei cărţi, apărută în 1689 — la numai 10 ani după prima ediţie — Kunckel indică şi o reţetă de sticlă, care conţinea: 150 lb. nisip, 100 lb. potasă, 20 lb. calcar şi 5 oz mangan [4].

Din această reţetă pentru sticlă folosită la sfîrşitul secolului al XVII-lea, se poate constata marea proporţie de potasă care era necesară pentru producţia de sticlă, precum şi mărimea unei şarje de sticlă în acea vreme. Producţia acestui tip de sticlă în secolul al XVII-lea şi al XVIII-lea explică dezvoltarea producţiei de potasă din cenuşă de lemne în Moldova şi exportul intens pînă în Anglia.

Producţia textilă era, de asemenea, dezvoltată la mijlocul secolului al XVII-lea în Principate.

La Iaşi, în 1662, Simion Armeanul „băibăcarul" feciorul lui Cîrste Zlătarul, „lucra ştofe roşii" [1].

Contemporanii săi din alte ţări ne dau date interesante privind coloranţii şi produsele auxiliare utilizate în acea vreme.

În 1660, în Anglia, William Petty face o listă de coloranţi, pe care în 1662 o publică în cartea sa de chimie. Aceşti coloranţi erau: kermesul, provenind de la insecta Coccus ilicis din Anatolia şi Coccionela, de la insecta Coccus cacti din Mexic, care se foloseau pentru vopsirea în roşu. Aceşti coloranţi au fost utilizaţi pînă în 1880, cînd au început să apară coloranţii sintetici. Pentru vopsirea textilelor în albastru se folosea indigoul, provenit mai ales din India, iar pentru vopsitul în verde fructele de Rhamnus catharticus L., care erau utilizate şi de către popor, nu numai de către meşteşugari [4].

În secolul al XVII-lea, în producţia textilă se utiliza şi acidul acetic, acidul citric şi sărurile lor naturale [8].

Din literatura chimică contemporană băibăcarului ieşean este, de asemenea, interesant de menţionat, mai ales, cartea „Sceptical Chymist" din 1661, care descrie producţia de sticlă, „fierberea săpunului" şi a altor produse chimice. În 1668, Tachenius, în cartea sa apărută la Brunswick, descrie producţia de leşie pentru săpun [4].

Producţia de praf de puşcă, inventat cu multe secole înainte de către chinezi, a pătruns mai tîrziu în Europa [2].

La noi, în 1655, este menţionat în documentele vremii un „selitrar", care făcea silitră pentru praf de puşcă [1].

Printre meşteşugurile cu profil chimic în 1680 sînt menţionaţi şi „făclierii", [1] adică lumînărarii.

La Bucureşti, Constantin Brîncoveanu (1688—1714) avea „lumînîrăria" domnească [1].

III. Chimia în secolul al XVIII-lea

Del Chiaro, călător italian de pe vremea lui Constantin Brîncoveanu, aminteşte în cartea sa despre sticla albăstruie care se producea în fabrica din Ţara-Românească [1]. Sticla colorată în albastru era menţionată în literatura de specialitate a epocei încă din 1612, în cartea lui Antonio Neri, intitulată" L'Arte vetraria", care descrie colorarea sticlei în albastru cu oxizi de cobalt, indicînd şi modul de preparare a acestora, prin: calcinare, triturare şi precipitare. În 1662, Merret (1614—1695) considera că această tehnică provenea din Germania, iar în 1679 Kunckel susţinea că unul dintre locurile de unde provenea această tehnică este Schneeberg, lîngă Meissen [4].

În 1700 este menţionat Deadiul „curălarul", care lucra pe lîngă „Vlădica din Nicea", care se retrăsese la mănăstirea Burdujeni [1].

În 1719, negustorii austrieci tratau problema exportului de potasă, care pînă atunci era efectuat de negustorii „E n g l e s i şi B a t a v i (Olandezi)" [9].

La 18 iunie 1727, la Craiova s-au stabilit preţurile maximale pentru diferite produse, printre care erau şi produse chimice, ca: „alumen, sulphur, salis nitri, cinnabaris, melioris coloris coerulei Indiaci vulgo Lahur, detto mediocris vulgo Arapi, detto vilioris vulgo Lolaki, Acetum, Affion (Opiu), Materia medicinalis pro oculis vulgo Sabur etc." [9].

În această listă de produse există indicaţii foarte preţioase privind provenienţa mărfurilor respective. În cazul indigoului se constată, că el era importat din India, Arabia şi Lolaki.

Tot din aceeaşi perioadă cu această listă de preţuri este şi lista de produse chimice ale epocii, întocmită de R o t h, în 1721 [8].

În Oltenia, în 1730, Popa Josif lega cărţile cu clei de peşte [1]. Din taxele vamale din această epocă aflăm că cleiul de peşte provenea din import.

În 1733, un boiangiu trimite pe fiul său la Bucureşti, ca să înveţe carte la dascălul S e r b a n [1].

În acelaşi an, în Moldova, la Iaşi, era menţionată uliţa „brăhăriei" — strada producătorilor de bragă, băutură fermentată produsă din mei [1].

În secolul al XVIII-lea se importa din Italia produsul textil „canavăţ", de la care ar proveni numele actual al „canafasului" [1].

Între produsele textile provenite din Italia erau şi cele importate din Veneţia, care erau colorate cu „Écarlate de Veneţia", care se prepara din kermes, cremor tartar şi alumen ca mordant. Acest produs era preţuit în toată Europa, şi după cum citează documentele contemporane, Vasco da Gama, în 1498, în călătoria sa a oferit o bucată din această ţesătură regelui din Calicut (India) [3].

Dezvoltarea tehnologiei vopsitoriei la Veneţia este descrisă în cartea din 1540 a lui G. V. Rosetti, intitulată „Plictho dell arte de tentori", considerată de către unii autori ca fiind primul manual de vopsitorie [4].

În 1740, la Bacău erau o fabrică de sticlă cu 12 sticlari „ungureni", care dădeau anual pentru Domnie „500 table de sticlă de ferestre şi cîte 100 de sticle de băut apă" [1].

După unii autori, producţia de sticlă de geam ar fi început în Lorena, de unde în 1567 ar fi venit în Anglia primul producător de geamuri. În 1661, în Scoţia, geamurile nu se foloseau decît în palate [4].

În ceea ce priveşte sticlele pentru băut, ele au început să devină uzuale abia după 1650 [4].

Pe la 1740 a apărut la noi ştofa numită „Anglie" sau mantie de Anglia, iar la Sibiu, în 1747, „Anglia" apare într-o listă de mărfuri [1].

În 1741, la prăvălia lui Mihălachi „băcalul", între alte mărfuri figurau şi: „2 ocă vopsea galbenă, 3 tichiuri şofran, 4 dramuri argint etc." [9].

În 1750, în satul Mîndreşti era Gheorghe Dohotarul, care extrăgea şi vindea ţiţeiul pentru uns osiile de la roţile căruţelor şi pentru uns „ciubotele" (cismele) [7].

În timpul lui Constantin Mavrocordat, Jean Claude Flachat, membru al Academiei din Lyon, a vizitat Bucureştiul, unde a stat circa un an. În acest timp, el a colaborat cu „chymiştii" locali, avînd corespondenţă cu „mai mulţi chymişti din provincie". În cartea sa în două volume apărută în 1766 la Lyon, el descrie experienţele făcute aici, menţionînd că unii chimişti locali operau cu mai mult succes decît alţii. El făcea remarca, valabilă şi în prezent pentru cercetarea chimică: „totul depinde de perseverenţa, inteligenţa, dexteritatea şi, de ce să n-o spunem, de cheltuielile pe care le poate face" [10].

Ideea cheltuielilor necesare în experimentările chimice erau exprimate încă cu un secol înainte de Albertus Magnus, care, în 1651, în cartea sa „De Alchimia", arăta că între condiţiile pe care trebuie să le îndeplinească un alchimist „el trebuie să fie destul de avut ca să poată cumpăra toate cele necesare pentru experienţe" [2].

Flachat mai menţionează în cartea sa că un „chimist" român i-a vorbit despre floarea cerului „Flos coeli", care zicea el, servea la transmutarea metalelor (?); ei au găsit această floare în munţi şi i-au stabilit identitatea după cărţile vremii [10].

Aceasta este o dovadă că la mijlocul secolului al XVIII-lea erau alchimişti români în Muntenia, atît în provincie, cît şi în Bucureşti.

Flachat semnala şi prepararea acidului sulfuric de către chimişti localnici, numit pe atunci „ulei de vitriol" [10].

În acest domeniu, după cum rezultă din literatura de specialitate, chimiştii români se situau la nivelul colegilor lor din alte ţări. Astfel prin anii 1736—1740, în Anglia se producea „ulei de vitriol" prin metode de laborator, în vase de sticlă, care ajungeau la maximum 40—50 de galoane. Observaţia lui Glauber (1603—1670) că plumbul rezistă la acid sulfuric a permis, mai tîrziu, lui Roebuck (1718—1794) să utilizeze plumbul la confecţionarea camerelor de plumb şi la producţia semiindustrială de acid sulfuric în 1746, de către prima fabrică de acid sulfuric The Birmingham Vitriol Manufactory" [8].

Prin 1750, acizii, bazele şi sărurile erau produse mai ales de către cei care le utilizau în procesul de producţie sau erau obţinute în cantităţi mici de către „chymişti".

Producţia de produse chimice în cantităţi mai mari — industriale — se vor realiza abia după 1750 [4].

La 1 ianuarie 1766, Grigore Alexandru Ghica, într-un document referitor la fabrica de scos „potajă", arăta că aceasta trebuie să producă pentru „mai multă ieftinătate a lăcuitorilor ţării aceştia". El a închiriat-o spitalului Sf. Spiridon din Iaşi, împreună cu „ciniile" sau „ergaliile" (utilajele vremii), şi cu „oamenii străini dintr-alte părţi de locuri", care cunoşteau procesul tehnologic [1].

La Bucureşti, în acelaşi an 1766, Domnitorul acordă scutire de vamă tăbăcarilor pentru scumpia (Rhus cotinus) necesară pentru tăbăcit, care a provocat un conflict între tăbăcari şi Domnitor [1].

Vătaful tăbăcarilor a refuzat să plătească vamă pentru „frunzele şi buruienile" necesare ca tananţi breslei tăbăcarilor, deşi beneficiarul acestor taxe vamale era însuşi Domnitorul.

Tăbăcarii, însă, au produs şi un conflict de natură sanitară, datorită deşeurilor pe care le aruncau în mijlocul drumului şi, mai ales, faptului că împiedicau circulaţia. Documentele vremii arată că „samanul şi rînza ce aruncă în mijlocul drumului de s-au făcut movilă" [1].

În 1775 este menţionată şi o femeie ce exercita un meşteşug cu caracter chimic; este vorba despre Maria boiangioaica [1].

În acelaşi an, 1775, Nicolas Leblanc a pus la punct procedeul de producţie a sodei care-i poartă numele [8].

În Ţara-Românească, tot în 1775, Nicolae Zalomit scrie un tratat de pictură, în care dă detalii privind coloranţii epocii [1].

În acest an, breasla „cuiungească" — a zlătarilor, care prelucrau aur, argint şi „alte giuvaeruri", — avea un staroste care purta numele turcesc de „cuiungi-başa". El vindea breslaşilor săi „săricică şi şoricioaică" pentru nevoile tehnologice ale meşteşugului [1].

Manipularea substanţelor toxice a necesitat o reglementare oficială încă acum două secole, cînd întîlnim un „responsabil cu substanţele toxice" în persoana însuşi a starostelui breslei. În acea epocă otrăvirile accidentale sau voluntare erau foarte frecvente, ceea ce a determinat această măsură oficială.

Între 1774 şi 1778, Ledoulx de Saint Croix, adus de la Braşov de Lucacchi della Rocca, cumnatul lui Grigore Alexandru Ghica, încearcă să facă o fabrică de porţelan în Moldova, lîngă Prut [1].

Această încercare de a înfiinţa o fabrică de porţelan în Moldova are loc într-o perioadă în plină dezvoltare a unor fabrici devenite celebre, ca cea de la Meissen, între 1710 şi 1756, şi cea de la Sèvres, între 1738 şi 1775 [3].

În 1776, Alexandru Ipsilanti acorda fabricii de hîrtie de la Batişte, lîngă Snagov, scutire pentru 40 de muncitori străini şi drept de export peste Dunăre cu 2% taxă vamală [1].

Taxa vamală de 2% faţă de cea de 3% aplicată în mod obişnuit avea rolul de a stimula exportul, mai ales, în Turcia.

În această epocă, tehnologia hîrtiei se dezvoltase. În 1750 a apărut matriţa cu ţesătură pentru scurs pasta de hîrtie, care a înlocuit vechile site de păr, mai greu de confecţionat. În 1761, Lalande scria capitolul „L'Art de faire le papier" în volumul I al cărţii sale intitulate „Description des Arts et Metiers" [4].

Apariţia şi dezvoltarea literaturii de specialitate au dus la dezvoltarea industrială a meşteşugurilor, care pînă atunci constituiau secrete de fabricaţie ale unor meşteri izolaţi.

În 1781, la Bucureşti, boiangii fac breaslă sub patronajul lui Mavrogheni. Ei aveau „cherhaneaua" (atelierul) lor lîngă biserica Mavrogheni, la poarta din jos a Curţii Vechi [1].

Alexandru Ghica în 1784, în Ţara-Românească, dă un privilegiu postăvăriei din Pociovalişte, care avea „50 de liude (oameni) străini", între care şi vopsitori. Fabrica avea, între alte obligaţii, şi pe cea de a da „o para de fiecare cot de postav" pentru orfani. Industria de la începuturile ei avea şi sarcini sociale [1].

În 1786, documentele vremii arată că la Hîrlău a fost înfiinţată o nouă fabrică de sticlă [1].

La Bucureşti, pe la 1791, s-a fixat preţul maximal pentru „jimbla albă cu drojdii de hameiu", pentru „pîinea albă de grîu spălat" etc. [1].

Acest citat dă indicaţii preţioase privitoare la tehnologia pîinii, care se făcea şi cu drojdie de hameiu, şi detalii foarte interesante privind pîinea din grîu spălat, măsură de igienă foarte necesară în timpul repetatelor ciume, care au bîntuit Principatele pînă în secolul al XIX-lea.

Spre sfîrşitul secolului al XVIII-lea, producţia de sticlă s-a dezvoltat şi în Ţara-Românească, documentele menţionînd în 1791, la Tîrgovişte, pe Sava şi Coman, care „lucrau sticle", iar la Craiova, în 1792, pe un sticlar al cărui nume nu este precizat [1].

La Bucureşti, în 1792, lumînărăria domnească consuma 80 000 de ocale de său de capră [1]. Acest consum de materie primă ne dă indicaţii preţioase privind capacitatea de producţie şi producţia realizată anual. Ordinul de mărime a acestei lumînărării ne este dat de compararea ei cu o întreprindere similară, „săpunăria" din Smirna din secolul al XVII-lea, care consuma anual 10 000 chintale ulei vegetal şi natrona, transportată de 1 500 de cămile timp de 8 luni pe an, care se extrăgea de lîngă rîul Hermes, la cîteva mile la nord de Smirna [4].

În 1794, la Bucureşti, se decide mutarea lumînărăriei domneşti afară, departe „pentru ca să lipsească primejdia şi putoarea din oraş" [1].

Problema poluării şi a mutării industriilor producătoare de noxe a început să se ridice încă de la începuturile industriei în Principate, la sfîrşitul secolului al XVIII-lea.

În 1793, la Iaşi, medicul Herlitz de la spitalul „Sf. Spiridon" avea o fabrică de bere [1].

La Bucureşti-Afumaţi, în 1795, fabrica de postav primea anual 10 000 ocale de vopsea paţachină (Rhamnus frangula L.). Postavul la această fabrică era vopsit în albastru şi gris [1].

În 1796, în Dîmboviţa, era o fabrică de sticlă cu „6 sticlari domneşti vechi, ce dau sticla de trebuinţa Curţii" [1].

La noi, la sfîrşitul secolului al XVIII-lea, producţia de sticlă era rezervată exclusiv Curţii, avînd un caracter net de clasă, specific feudalismului.

În 1798, la Roman, documentele vremii menţionau existenţa unei fabrici de bere [1].

În Moldova, producţia de potasă care pe vremea lui Duca Vodă (+ 1685) se exporta în Polonia şi alte ţări, a fost oprită în 1799 de Alexandru Calimachi, în urma reclamaţiei ţăranilor că nu mai primesc lemne din pădurile pe care le exploatau boieri interesaţi în producţia de potasă pentru export [11].

După cum s-a arătat, această interdicţie în utilizarea industrială a lemnelor a fost aplicată în Anglia încă din 1615, pe cînd în Moldova, mai bogată în păduri, abia la 1799.

Coloranţii locali erau, de asemenea, larg utilizaţi în vopsitorie la sfîrşitul secolului al XVIII-lea. La 1799, un ţăran vindea unui bucureştean „40 de cîntare de boia de căpriţe" [1].

Producţia de bere în secolul al XVIII-lea era mult mai dezvoltată în Moldova decît în Ţara-Românească. Astfel, la Baia, saşii locali aveau fabrica lor de bere [1].

IV. Chimia în secolul al XIX-lea

Un manuscris de la Copăceni, lîngă Bucureşti, scris la 25 aprilie 1800, cuprindea, pe lîngă numeroase reţete de medicamente pentru oameni şi animale, şi reţete casnice, ca, de exemplu: „clei de brînză şi din var cum să se facă", „metanii, mănunche la bastoane şi imameli (capete de narghilele) cum să se facă" etc. [12].

Acest manuscris conţine date interesante despre prepararea în casă a unor produse care constituie predecesorii materialelor plastice la noi în ţară, cu 100 de ani înainte de apariţia galalitului.

La începutul secolului al XIX-lea începe introducerea utilajelor într-o serie de producţii cu caracter chimic. Astfel, în 1802, boiangii au investit în utilaje noi suma de 600 de taleri [1].

În Transilvania, la Făgăraş, în 1809, documentele vremii menţionează existenţa unui „prăvar", care făcea praf de puşcă [1].

Combinatul chimic din Făgăraş, a cărei producţie este în principal bazată pe produse azotoase, are un predecesor cu acelaşi profil acum aproape două secole.

În 1814, la Craiova, „ergaliile" (utilajele) boiangeriei locale valorau 2 000 de taleri [1].

Ghiţă Boiangiu, care deţinea această boiangerie în anul 1814, s-a mutat la Bucureşti. Din documentele locale aflăm că pentru vopsitul unui rînd de haine ale lui Aman, boiangiul lua pînă la 92 de taleri, de unde se poate face un calcul privind amortizarea investiţiei unei boiangerii la nivelul anului 1814, cînd „ergaliile" unei boiangerii costau cît vopsitul a peste 20 rînduri de haine. Un detaliu financiar de epocă este interesant de menţionat, Ghiţă boiangiul avea la marii negustori un credit de 500 de taleri, necesar, îndeosebi, pentru coloranţii pe care negustorii îi aduceau, mai ales, din Transilvania. Deci, acest credit pentru producţie avea cam un sfert din valoarea utilajelor cu care era dotată boiangeria.

Problema materiilor prime pentru industria fermentativă necesita reglementări, mai ales, cînd era vorba de cereale panificabile, în periode de recoltă slabă sau deficitare.

În 1814, în Moldova se cere aprobare pentru a utiliza la producţia de „horilcă" (băutură spirtoasă) grîu degradat — după expresia de epocă „pîine stricată", precum şi secară şi hrişcă, mai puţin folosite în alimentaţie [1].

La Roman, în acelaşi an 1814, Constantin Petradi avea o fabrică de bere şi era obligat să dea 100 de lei la „Cutia Milelor", din care se finanţau acţiunile cu caracter social-filantropic [1].

În 1815, Nicolae Cazbişanul „profesor de chimie" era implicat într-un proces de falsificare de monede, împreună cu un zlătar [1].

În Ţara-Românească, în 1815, breasla săpunarilor face „simfonie" — se uneşte cu breasla lumînărarilor cu profil asemănător. De obicei, unirea unor bresle cu producţie asemănătoare duce la eliminarea concurenţei şi creşterea producţiei, întărind totodată poziţia socială a breslaşilor.

În 1815, consulul englez la Bucureşti, William Wilkinson, face constatarea că ţiţeiul se găseşte alături de sare, fapt confirmat mai tîrziu de către geologi [6].

La Roman, în 1816, episcopul Gherasim face o fabrică de bere pentru spitalul Precista, unde berea trebuia să se vîndă cu „o para mai jos", fiind pentru „trebuinţa bolnavilor" [1].

În acelaşi an mai apare la Roman o a treia fabrică de bere a cărei investiţie a costat 2 000 de lei [1].

În 1819, la Bucureşti s-a acordat dreptul de a face o „fabrică textilă" la Mărcuţa, cu obligaţia de a da pentru spitalul Filantropia 1 000 taleri anual [1]. În acest caz „industria" finanţa un spital.

În 1822, în Oltenia, boiangii vopseau şi hamurile; ei îşi făceau singuri boielile, ca şi „boiaua de spălat" sau le cumpărau de la ţărani, care le preparau după procedee foarte vechi [1].

În 1823 era menţionată o „dohotăriţă" care extrăgea şi vindea dohot pentru uns „ciubotele" şi căruţele [1].

La 10 februarie 1824, Gheorghe Mîrzovici din Cîmpul Lung-Muscel scria lui Sterică Arseniu, la Braşov, să-i trimită şi o:

— „ladă lungă văpsauă viora, ferecată pentru pălării;
— ladă boia vopsaua viora tot ferecată;
— majă smalţ verde grunţi" [13].

În 1826, Teodor Mamelegeoglu introduce spălarea şi „curăţarea de pete a postavurilor" [1].

Aceasta este prima curăţătorie chimică menţionată în documentele vremii.

La 1 ianuarie 1827, taxa vamală a Moldovei cuprindea şi ţiţei, paţachină etc. [14].

În 1827, comercianţii ruşi şi englezi plăteau taxa vamală 3%. Din Anglia se importa, între altele: calaican, băcan, piper, plumb, chină, chembrică etc. Negustorii englezi mai aduceau din alte ţări: cauciuc, camfor, mană, scorţişoară etc. pentru care plăteau „transiton" [14].

Un procedeu original de prelucrare a tutunului voia să propună Dumitru Carastate, în 1827. El voia să facă o „fabrică de tabac", dar „fără a amesteca acele materii vătămătoare, ce li se obişnuiesc cei mai mulţi pentru neştiinţă, precum: cenuşă, chiper roşu, var, cuişoare, spirturi mirositoare şi altele asemenea, care după dovezile nestrămutate a acelor mai ispitiţi doftori sînt cele mai întîi pricini a durerii de cap, a slăbiciunii vederii, a guturaiului şi a altor patimi" [1].

Produsele chimice necesare vopsitului textilelor erau aduse din Transilvania, după cum ne arată corespondenţa comercială dintre munteni şi ardeleni. Astfel, la 1 august 1829, de la Braşov au fost trimise la Cîmpul Lung, între altele, şi:

— „10 pachete crema tartar;
— 10 pachete pucioasă;
— 1 majă piatră acră" [13].

Petre Poienaru, care vizita Anglia, scria la 27 octombrie 1831 că a văzut, între altele: „uzina de gaz de iluminat din cărbuni", uzina de construcţii de maşini cu abur, uzine pentru metalurgia fierului, a cuprului, a plumbului şi a argintului etc. El menţiona că în Swansea s-a încercat protecţia vegetaţiei contra fumului furnalelor de la uzinele de cupru, dar fără rezultat [15].

El scria lui Zenobie Hagi Pop din Sibiu că în afară de iluminatul cu gaz din cocs, apăruse o nouă descoperire, care dacă ar fi aplicată în proporţii mari „nu ar mai fi regiune pe glob, care să nu fie iluminată". El se referea la procedeul de obţinere în laborator a hidrogenului prin descompunerea apei [16].

La Craiova, factura de la 1 ianuarie 1832 pentru medicamentele livrate de farmaciştii Kollen şi Segmann, în perioada 15 iulie 1931—27 decembrie 1831, cuprindea, între altele, şi pilule cu „china salz" — cu săruri de chinină [14].

Această factură dovedeşte că cele mai noi substanţe chimice ale epocei, medicamentele cu săruri de chinină, erau folosite şi la Craiova. Coaja de China a fost adusă din America de Sud în Europa încă din 1630, însă chinina a fost descoperită abia în 1820, de Peletier şi Caventou. Producţia de chinină în Anglia a început abia în 1823, iar peste cîţiva ani — în 1831 — ea era deja folosită în farmacia din Craiova, la prepararea pilulelor, ceea ce denotă schimbul intens de informaţii tehnice şi comerciale între Principate şi celelalte ţări europene.

La 27 octombrie 1835, Vasile Alexandri şi-a susţinut bacalaureatul la Paris, apoi s-a înscris la medicină, unde a urmat şi cursuri de chimie, după cum rezultă din caietul său intitulat: „Chimie. Basil Alexandry, Paris, 1835. Laboratoires de Mrs. Gautiers et Glaubry". În acest caiet de chimie analitică tabla de materii cuprindea substanţele chimice începînd cu clorurile şi terminînd cu manganaţii [17].

Documentele portului Galaţi menţionau, la 1 ianuarie 1837 şi taxa intitulată „măjăritul păcurii tioc de consumaţie" [18].

„Comitetul Carantinelor din Bucureşti" la 1 august 1838 comunica „Cinstitului Departament Din lăuntru" (ministerului afacerilor interne) că Mateiaş Boroscoi, spiţerul şi „himicul diplomat" prin jalbă „au arătat dorinţa ce are şi cererea orăşenilor de a deschide o spiţerie în oraşul Buzeu", căci trimit după „dohtorii" la Bucureşti şi la Focşani [19].

Un document arăta că în 1840 a început la Păcureţi, în Prahova, extracţia ţiţeiului [7].

După cum se observă, numele localităţii arăta existenţa ţiţeiului în localitate, desigur cu multă vreme înainte de a fi menţionată prezenţa într-un document scris.

Numele localităţii Păcura în Moldova şi Păcureţi în Muntenia arată că, iniţial, prin păcură se înţelegea ţiţeiul brut, ulterior după apariţia distilării ţiţeiului numele de păcură revenind reziduului de la distilare, utilizat drept combustibil.

La 24 martie 1842, la Galaţi, Biroul Societăţii de Navigaţie pe Dunăre scria Marelui Vornic din Iaşi — Teodor Ghica — că a adus anul trecut şi nu a fost ridicată de beneficiar cantitatea de 2,249 livre potasă, în valoare de 120 florini [14].

Din acest document se constată că potasa, care în secolele al XVII-lea şi al XVIII-lea era produsă în Moldova şi exportată pînă în Anglia şi Scoţia, la patru decenii de la interdicţia de a fi produsă în Moldova, ea era importată din Austria.

Inventarele constituie, de asemenea, surse interesante de date pentru istoria chimiei. Astfel, la 20 mai 1842, în inventarul fabricii de săpun din Moldova figurau între altele: „asid stearic 445 cîntare a 80 lei cîntarul şi 1 144 ocă pucioasă, în valoare de 2 008 lei" [14].

Pe la 1855, la Bucureşti, Vasary propune înfiinţarea unei „fabrici" de poleit cu aur şi argint, pe cale electrochimică [1].

Electrochimia făcuse progrese la începutul secolului al XIX-lea. Astfel, în septembrie 1801, Ritter a făcut placarea electrolitică a cuprului, iar mai tîrziu Berzelius (1779—1848) a arătat că din soluţii apoase de săruri, prin electroliză, se depune metalul sau hidroxilul la catod şi oxigenul sau acidul la anod [8].

La începutul celei de-a doua jumătăţi a secolului al XIX-lea începe dezvoltarea industriei petrochimice româneşti.

În 1856, Teodor Mehedinţeanu face în Ţara-Românească prima distilărie de petrol lampant [6].

În 1856—1857, în România producţia anuală de ţiţei era de circa 27,5 t. De la 1 aprilie 1857, oraşul Bucureşti a fost luminat cu lămpi de petrol [3].

În 1859, Teodor Mehedinţeanu obţine concesionarea iluminatului în Bucureşti cu lămpi cu petrol lampant [6].

Ministerul din lăuntru al Principatelor Unite, la 18 iulie 1859, în instrucţiunile pentru delegaţii comisiilor de catagrafiere, la Secţia IV-a Manufacturile, la Art. 65, arăta: „pentru prefacerea gazului din păcură, să va povăţui delegatul în însămnările sale, după tabloul nr. XXVI" [7].

Acesta este primul document oficial de recenzare a primelor unităţi de industrie petrochimică după unirea Principatelor.

În 1860, exportul de petrol românesc era deja în valoare de 2,3 mil. lei [7].

Nicolae Iorga arăta că la sfîrşitul secolului trecut materiile prime din ţară îşi aşteptau prelucrarea în zeci de domenii, înţelegînd prin aceasta prelucrarea multilaterală a materiilor prime.

Valorificarea multilaterală a materiilor prime din ţară de către industria chimică s-a realizat abia în anii cincinalelor construcţiei socialiste şi este în plină desfăşurare şi în actualul cincinal, în care industria chimică are unul dintre cele mai rapide ritmuri de dezvoltare.

Bibliografie

1. Iorga, N. Istoria industriilor la români. Tiparul „Datina Românească". Bucureşti, 1927, 27—197.
2. Petrovanu, M. şi Herscovici, M. Istoria chimiei. Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1967, p. 19—31.
3. Singer, C. ş. a. A history of Technology. Clarendon Press. Oxford, 1958, p. 103—315.
4. Singer, C. ş.a. A History of Technology. III, Clarendon Press. Oxford, 1957, p. 20—706.
5. Simionescu, C. şi Petrovanu, M. Figuri de chimişti români. Ed. ştiinţifică, Bucureşti, 1964, p.
6. Iorga, N. Prefaţă la Pizanti, M. — Aria exploatării petrolifere în România. Tiparul „Cartea Românească". Bucureşti, 1938, p. 10.
7. Iorga, N. Introduction à Pizanti, M. — Le petrole en Roumanie. Ateliers Graphiques „Eminescu". Bucarest, 1931, p. 3.
8. Singer, C. ş.a. A History of Technology. IV. Clarendon Press Oxford, 1958, p. 218—242.
9. Iorga, N. Istoria comerţului românesc. Epoca mai nouă. Tipografia „Tiparul Românesc". Bucureşti, 1925, p. 25.
10. Iorga, N. Ştiri nouă despre biblioteca Mavrocordaţilor. Ed. „Cultura Naţională" Bucureşti, 1926, p. 24—27.
11. Iorga, N. Istoria Românilor în chipuri şi icoane. Ed. „Ramuri", Craiova, 1921, p. 281.
12. Iorga, N. Studii şi documente cu privire la istoria românilor. XVI. Librăria „Socec". Bucureşti. 1909, p. 15—22.

13. Iorga, N. Prefață la Furnica, D. Z. — Din trecutul românesc al Brașovului. Documente comerciale 1741—1860. Tipografia „Lupta". București, 1937, p. 72—187.
14. Iorga, N. Prefață la Furnica, D. Z. — Documente privitoare la comerțul românesc 1473—1868. Tipografia „România nouă". București, 1931. XIII, XIV, p. 367.
15. Iorga, N. Histoire de rélations anglo-roumaines. Edition du Journal „Neamul Românesc". Jassy, 1917, p. 114—130.
16. Iorga, N. Scrisori vechi de studenți 1822—1889. Așezământul tipografic „Datina Românească". București, 1934, p. VIII—XV.
17. Iorga, N. Vasile Alexandri student la medicină. București, 1938, p. 1—5.
18. Iorga, N. Contribuții la istoria modernă a Galaților. Imprimeria „Națională". București, 1932, p. 5.
19. Iorga, N. Introducere la Angelescu, I. Acte și documente din trecutul farmaciei în țările românești. Tipografia „Speranța". București, 1904, p. 99.

✧ ✧ ✧ CRONICĂ ✧ ✧ ✧

Congresul — Tîrg Antinquinamento 71 — Milano

Între 15 și 19 noiembrie 1971 s-a desfășurat în Italia, la Milano, Congresul internațional de studii „ANTINQUINAMENTO 1971" organizat de „Centro Organizzazione Mostre Internazionali Specializzate — Comis —, în colaborare cu „National Society for Clean Air of Great Britain".

Lucrările s-au desfășurat sub patronajul Ministerului Sănătății și al Ministerului pentru Cercetarea Științifică și Tehnologică.

Tematica congresului a abordat probleme de poluare a mediului înconjurător (aer, apă, sol), din punctul de vedere al cauzelor, măsurilor de prevenire și de epurare. Ca urmare a marii dezvoltări industriale, problemele de poluare a mediului înconjurător au atins proporții macroscopice, care reținu din ce în ce mai mult atenția oamenilor de știință și a opiniei publice. Deoarece în toate țările această problemă este actuală și acută, experții reuniți la acest congres și-au propus prezentarea celor mai eficiente procese tehnologice de epurare și a aparaturii celei mai adecvate, în scopul refacerii echilibrului ecologic dereglat de eliminarea continuă în mediul înconjurător a deșeurilor industriale și casnice.

La lucrări au participat numeroși experți din Anglia, Franța, Belgia, Republica Federală a Germaniei, Norvegia, Elveția, Suedia, România, Ungaria și Italia.

Lucrările congresului au fost prezidate de prof. G. A. Canaperia (Italia), președintele Federației internaționale de igienă, medicină preventivă și medicină socială, P. G. Sharp (Anglia) director, National Society for Clean Air, și senator Mario Dosi, din partea C.O.M.I.S., Vincenzo Pagliuzzi, vicepreședinte.

Lucrările congresului s-au desfășurat pe următoarele subteme: poluarea mediului înconjurător azi; poluarea solului; poluarea fonică; poluarea apei; poluarea atmosferei; poluarea mediului marin. Concomitent cu desfășurarea lucrărilor Congresului, care a avut loc în clădirile Tîrgului de mostre, a fost organizată și o expoziție de aparatură și utilaje specifice proceselor de epurare a mediului înconjurător.

Deschiderea congresului a avut loc în ziua de 15 noiembrie 1971, cu conferința „Poluarea globală și repercusiunile sale asupra sănătății omului" prezentată de prof. Fernando Luigi Petrilli — directorul Institutului de igienă de la Universitatea din Genova (Italia).

În continuare, participanții au vizitat expoziția unde reprezentanții firmelor expozante au prezentat diverse tipuri de utilaje și aparatura de măsură și control utilizată în mod frecvent în laboratoarele și instalațiile de identificare și epurare a noxelor din mediul înconjurător. Pentru unele exponate la cerere, s-au făcut probe demonstrative.

În cursul celei de-a doua zile a congresului, în cadrul subtemei „Poluarea mediului înconjurător azi", au fost prezentate puncte de vedere de către delegații Italiei, Angliei, Franței, țărilor scandinave, Republicii Federale a Germaniei, Țărilor de Jos și al Organizației Mondiale a Sănătății. Au urmat discuții și întrebări.

În cea de-a treia zi a lucrărilor, s-a dezbătut problema poluării solului și a poluării fonice.

Au fost prezentate conferințele „Probleme de poluare terestră în Anglia., dr. D. H. Sharp (Institution of Chemical Engineers), „Influența deșeurilor asupra apelor subterane", prof. dr. W. Fresenius (Wiesbaden — R. F. a Germaniei), „Infiltrarea uleiurilor în sol, dr. P. C. Blokker (Stichting Coucawe — Țările de Jos), Problema poluării fonice, datorită aeroporturilor; „Rezultatele unei anchete franceze și comparări europene"— Ariel Alexandre (Organisation de Cooperation et de Development Economique — Franța), „Poluarea fonică datorită traficului", prof. ing. G. G. Sacerdote (Istituto Elettrotecnico Nazionale G. Ferraris-Torino), „Criterii pentru evitarea efectelor poluării fonice" — dr. I. A. Langdon (Department of the Environment — Anglia).

Lucrările au continuat în a patra zi cu discutarea problemelor de poluare a apelor și poluare a atmosferei. S-au prezentat lucrările: „Lupta contra poluării apei în Anglia și Țara Galilor, dr. B. A. Southgate (Formerly Director Water Pollution Research — Anglia), „Cărbunele activ în tratamentul efluenților" — dr. I. L. Blanc (Techfina — Elveția), „Tratamentul afluenților chimici care prezintă dificultăți deosebite", prof. dr. P. Berbenni (Istituto di Idrologia di Pavia — Italia), „Controlul poluării efluenților în industria de tăbăcărie", dr. Giorgio Pascarella și dr. Nunzio Mastrorilli (Tecneco — Gruppo ENI — Italia), Controlul descărcărilor industriale (în aer) în Anglia", F. E. Ireland (Dept. of the Environment), „Poluarea aerului și controlul său în Peninsula Scandinavă", A. Sverdrup (Noges Industriforbund — Norvegia), „Eliminarea gazului cu metode lichide", „Recente îmbunătățiri ale instalațiilor", I. Angyan (Sozelozomuvek — Ungaria), „Intervenția lui Italimpianti în problemele ecologice din Taranto", Luca Erizzo (Societa Italimpianti — Genova — Italia), E.N.E.L. și „Mediu ambiant", Lorenzo Rigutini (ENEL — Roma — Italia), „Determinarea și controlul poluărilor atmosferice în Italia", M. Colombi (directorul Diviziei pentru poluarea atmosferică a Ministerului Sănătății — Italia), „Poluarea aerului și controlul său în Milano", E. de Fraja Frangipane (Institutul de inginerie sanitară a Politehnicii din Milano — Italia.

Lucrările ultimei zile au fost destinate poluării marine. Au fost prezentate conferințele: „Examinarea poluării marine"— prof. R. B. Clark (University of Newcastle — upow — Tyue, Anglia), „Anumite aspecte practice din lupta contra poluării marine cu produse petroliere", Roberto Vittorio Romano (Mobiloil Italiana — Napoli), „Un serviciu de intervenție pentru combaterea poluării cu hidrocarburi de-a lungul litoralului italian" — Massimo Galli (B. P. Italiana, S.p.A. — Milano), „Poluarea cu referire particulară la Mediterană" Luigi Mendia (directorul Centrului de studii și cercetări de Inginerie sanitară de la Universitatea din Neapole — Italia).

Lucrările prezentate au fost primite cu un interes deosebit de către experții prezenți la congres, ele tratînd teme actuale de un real interes. În timpul discuțiilor autorii au făcut expuneri suplimentare în legătură cu teme tratate, dînd și explicații detaliate asupra metodologiei urmate.

Temele abordate și discuțiile purtate în jurul lor au permis un fructuos schimb de păreri și idei tehnice și organizatorice între specialiști.

La încheierea lucrărilor specialiștii prezenți au fost unanimi în a aprecia oportunitatea acestei manifestații și ținuta științifică a conferințelor.

● ● ●

Am reținut pentru dumneavoastră

Rolul chimiei și al industriei chimice în societate tinde să crească în mod continuu în perspectivă deși lucrările de specialitate publicate în ultimul timp ilustrează în țările capitaliste dezvoltate o tendință de scădere a cotei de beneficii în industria chimică și recomandă tehnici noi de analiză tehnico-economică a proiectelor de investiții pentru a reduce, în noile condiții ale acestui deceniu, apreciate a fi mult mai grele decît cele din urmă cu zece ani, riscul nerecuperării capitalurilor investite în industria chimică. Toate aceste tehnici noi de analiză economică și prognozare, precum și măsurile luate în activitatea de engineering pentru a realiza instalații cu capacități optimizate și cu procedee competitive vor face ca investițiile din industria chimică și în actualul deceniu, în care stadiul actual al producției ridică oricum probleme mai grele și mai complexe de desfacere, să fie amortizate în condiții avantajoase.

Studiile de perspectivă mai îndepărtată pornesc de la o analiză mai rece a dificultăților prin care trece momentan industria chimică din unele țări și, îndeosebi, din S.U.A. și consideră că în dezvoltarea industriei și a condițiilor de viață, chimia va juca un rol din ce în ce mai important în toate țările lumii. Chimia își extinde, în prezent, în mod continuu bazele de materii prime naturale și intervine cu o pondere tot mai mare în fiecare ramură a industriei. În țările capitaliste din vestul Europei și în S.U.A. industria chimică a crescut în ultimul deceniu și jumătate cu un indice cu 50% mai mare decît cel de creștere mediu al întregii industrii. Dacă se merge pe același indice și se extrapolează producția pentru întreaga lume capitalistă, pentru anul 1985, volumul producției industriei chimice va atinge 330 000 mil dolari în acel an și, respectiv, 800 000 mil dolari în anul 2 000, volum ce reprezintă o creștere a producției de peste șase ori, în raport cu producția actuală.

În unele lucrări de prognoză privind dezvoltarea industriei chimice pe perioada 1965—2000 se disting două perioade, și anume 1965—1985, care prezintă un ritm de dezvoltare mai ridicat și perioada 1985—2000, care prezintă un ritm de dezvoltare puțin mai redus.

Pe zone și continente acest ritm mediu anual se prezintă în modul următor:

	Indice anual 1965—1985 %	Indice anual 1985—2000 %
Lumea capitalistă	6,5	5,8
S.U.A.	6	5,5
Europa de vest	7	5,5
Australia și Asia	7	6
America Latină	8	7,5
Canada	5	5

Practica a dovedit că, în medie, din întreaga producție a industriei chimice numai o pătrime ajunge direct la marele public, sub formă de bunuri de larg consum, restul de trei pătrimi, constituind materii prime sau auxiliare pentru alte industrii sau pentru transporturi, agricultură și silvicultură. Utilizările produselor chimice sînt atît de variate și multiple, încît este extrem de greu de previzionat dinamica de lungă durată pentru consumul fiecărui produs în parte pe consumatori. Această situație specifică produselor chimice este elocvent exemplificată prin numărul de utilizări a două produse de bază, și anume acidul sulfuric și amoniacul. Pentru primul, numărul utilizărilor depășește o mie, iar pentru al doilea, 2500. Cu toate dificultățile întîmpinate într-o prognozare precisă, datorită numărului mare de factori ce trebuie luați în considerare, previziuni axate pe progresul științific și tehnologic se pot face cu destulă precizie.

Astfel, experții apreciază că în actualul deceniu cele mai spectaculoase progrese sînt așteptate în domeniul explorării fizice și fizico-chimice a proceselor biologice, care a devenit o nouă disciplină, și anume cea a biologiei moleculare. Dezvoltări importante în perspectivă, cu aplicații practice interesante sînt așteptate în mod deosebit în explorarea structurii și a funcțiunilor enzimelor ca biocatalizatori, în activitatea hormonilor și în mecanismul de sinteză a proteinelor și în fotosinteză. Catalizatorii folosiți în prezent în industria chimică par a avea, în comparație cu enzimele, o activitate extrem de redusă, ținînd seama că acestea din urmă reacționează cu viteze foarte mari și cu o selectivitate foarte ridicată, în condiții de presiune și temperatură foarte blînde.

Prima sinteză totală a unei enzime, respectiv a ribonucleazei a fost realizată în a doua jumătate a celui de al șaptelea deceniu și trebuie considerată ca un început al unei noi ere în acest domeniu. Este de prevăzut în acest domeniu, pe măsură ce volumul de cunoștințe va crește, să se sintetizeze enzime noi, necunoscute în natură, care să aibă o acțiune specifică, dorită de om pentru un anumit scop. Atomii de metal identificați frecvent în centrii activi ai enzimelor, dovedesc o oarecare legătură cu chimia complecșilor organo-metalici și a catalizatorilor de acest tip.

Un domeniu în care se depune o activitate de cercetare susținută în toată omenirea este cel de a găsi noi procedee de fixarea azotului cu ajutorul enzimelor. Enzimele naturale, care catalizează acest proces, au un atom de molibden sau de vanadiu ca centru activ și pornindu-se de la această structură se încearcă realizarea unui model de astfel de enzime prin sinteză.

Institutul de cercetări de la Stanford a preconizat un procedeu de fixare a azotului folosind drept catalizatori compuși organometalici ai titanului, care prezintă o serie de aspecte interesante deși din punct de vedere economic nu a devenit competitiv. În acest procedeu tetraizopropilatul de titan este redus la titan bivalent în mediu de hidrofuran la presiunea atmosferică și la temperatura camerei, în prezența naftalidei de sodiu. Fiecare moleculă de diizopropilat de titan formată poate absorbi prin adiție o moleculă de azot. În continuare, naftalida de sodiu reduce complexul de azot la nitrură sau la amoniac. Amoniacul este eliberat de alcoolul izopropilic. Compusul oragano-titan și naftalina sînt reciclate. Deși sinteza totală a clorofilei este realizată de peste un deceniu și deși o serie de faze importante în mecanismul fotosintezei au fost elucidate, realizarea fotosintezei artificiale constituie un pas înainte foarte important în domeniul biologiei moleculare pe care omenirea așteaptă să-l utilizeze în generațiile viitoare pentru regenerarea surselor de carbon în curs de epuizare.

Tot biologia moleculară se așteaptă să ofere omenirii noi produse chimice cu efecte biologice deosebite care să fie utilizate atît ca medicamente, cît și ca antidăunători. Cercetările recente au permis izolarea de enzime cu efecte terapeutice în combaterea leucemiei și a cariilor dentare. Nu este exclus ca, pe această linie, biologia moleculară să ofere omenirii o serie de insecticide, de exemplu, care să nu mai fie simple produse chimice pure ci substanțe naturale cu o activitate biologică deosebită.

În genetică sînt așteptate progrese în înțelegerea mecanismelor moleculare ale proceselor de mutație și a gradului în care acestea pot fi influențate cu ajutorul radiațiilor sau a diferiților agenți chimici care contaminează în proporții crescînde mediul înconjurător. Pe de altă parte, prin stăpînirea proceselor de mutație este posibilă realizarea unor noi specii vegetale și animale care să mărească actuala bază de materii prime alimentare.

În viitor oamenii de știință apreciază că chimia va fi mai strîns legată de biologie prin intermediul microbiologiei.

Un pas în acest domeniu sau mai bine spus unul din primii paşi în bioinginerie îl constituie obţinerea de proteine din hidrocarburi.

De asemenea se apreciază că se vor obţine rezultate foarte interesante şi în alte domenii de activitate ştiinţifică, ca urmare a integrării chimice cu alte specialităţi, ca: ingineria pulberilor, ingineria mecanică sau cu metalurgia, precum şi prin includerea chimiei în activitatea de explorare sau de exploatare a mediului înconjurător sau a spaţiului extraterestru.

Procese chimice sînt folosite în tehnologia nucleară, iar procesele de generare a puterii în celulele cu combustibili sînt tot aplicaţii ale unor procese chimice.

În industria metalurgică procesele convenţionale de obţinerea oţelului vor fi înlocuite cu altele, actualele furnale cu reactoare rotative sau în pat fluidizat, se vor folosi agenţi de reducere mai ieftini, precum şi procedee de reducerea într-o singură treaptă, în fază solidă, obţinîndu-se oţel direct din minereuri la temperaturi joase.

În tehnologia spaţială chimia va pătrunde tot mai larg prin materiale plastice cu rezistenţe ridicate la temperaturi mari, prin combustibili pentru rachete, prin dispozitive generatoare de energie electrică şi prin alimente sintetice.

Toate aceste domenii pe care le parcurge chimia trebuie să constituie liniile principale ce pot sta la baza unei previziuni de lungă durată, atît pe linie tehnologică, cît şi ştiinţifică. Pentru conturarea problemelor tehnice trebuie determinate treptele importante de evoluţie ale fiecărei direcţii şi interdependenţa dintre diferitele progrese realizate în fiecare din domeniile amintite. O dată determinate aceste elemente se poate trece la o adîncire a tematicii de cercetare şi dezvoltare, la o delimitare mai clară a obiectivelor şi a etapelor ce trebuie parcurse, la costul cercetărilor şi la estimarea eficienţei economice a eventualelor rezultate posibil de obţinut.

Chimia poate fi folosită în prezent pentru combaterea crizei de materii prime naturale prin care a început să treacă omenirea. În această acţiune, pînă în prezent, se disting mai multe etape de raţionalizare a utilizării celor existente, şi apoi de înlocuire, dar această metodă nu face decît să decaleze momentele cele mai grele, dar nu să rezolve problema materiilor prime în fond. Numai chimia poate rezolva această problemă datorită posibilităţilor practic nelimitate de a construi molecule cu proprietăţi dorite dintr-o gamă foarte variată de materii prime. Un exemplu caracteristic al posibilităţilor chimiei moderne îl constituie industria lemnului.

Prin folosirea de îngrăşăminte şi antidăunători, precum şi de biostimulatori, chimia contribuie la creşterea producţiei de material lemnos:

— prin folosirea de răşini fenolice sau ureoformaldehidice este posibilă valorificarea unor subproduse sub formă de plăci aglomerate, mărindu-se astfel gradul de utilizare al materiei prime;

— produsele chimice de impregnare şi acoperire îmbunătăţesc calitatea produselor din lemn şi prelungesc durata lor de utilizare, micşorînd astfel consumul real al acestora;

— prin prelucrare chimică, lemnul este transformat în fibre artificiale, lacuri, filme etc.

Industria chimică a ajuns deja astăzi în situaţia de a produce bunuri de consum din produse sintetice care să fie mai bune şi mai ieftine decît cele naturale pe care le înlocuiesc. Industria materialelor sintetice este în măsură să realizeze produse cu proprietăţi determinate, destinate unor anumite utilizări, la care produsele naturale cu proprietăţi mai greu de modificat nu mai pot face faţă.

Aceste criterii au stat la baza unor prognoze din care rezultă că în anul 1980, 80% din materialele folosite în industria americană de mobilă vor fi materiale plastice, iar în deceniul al nouălea, consumul de materiale plastice va depăşi consumul de oţel.

Unele afirmaţii, cu nuanţe de entuziasm, confirmă faptul că actuala eră a oţelului prin care trece omenirea va fi în curînd înlocuită cu o eră a materialelor plastice. Produsele sintetice vor înlocui sau completa pe cele naturale în majoritatea domeniilor de activitate. O prognoză efectuată în domeniul industriei textile indică, de exemplu, că pînă în 1980 în timp ce fibrele naturale, lîna şi bumbacul, vor marca o stagnare sau o uşoară creştere, fibrele sintetice vor prezenta creşteri importante, astfel că, din consumul total de fibre pe cap de locuitor care va atinge 7 kg/an faţă de 5,2 kg/an în 1970, fibrele sintetice vor reprezenta circa 60%, iar cele naturale circa 40% în timp ce, în prezent, cele sintetice reprezintă 30%, iar cele naturale circa 70% din consumul mondial total.

O trăsătură caracteristică industriei chimice contemporane este autoadaptarea ei la baze de materii prime din ce în ce mai accesibile datorită numărului foarte mare de reacţii şi procedee posibile. În acest sens, industria acidului sulfuric este un exemplu caracteristic. Pornind iniţial de la sulf elementar, apoi de la pirite, această industrie, în funcţie de necesităţi s-a adaptat la sulfuri de metale neferoase şi ulterior la gips. Un alt exemplu mai recent îl constituie evoluţia fabricării etilenei în S.U.A. Iniţial, materia primă cea mai accesibilă o constituiau gazele naturale conţinînd etan şi propan.

În S.U.A., rezervele de gaze naturale sînt foarte reduse, un studiu recent indicînd epuizarea acestora pînă în anul 1984. Ca urmare, în ultimii an, s-a trecut la folosirea benzinelor ca materii prime, iar începînd din anul 1976 se prevede trecerea masivă la fracţiuni petroliere grele al cărui efect, apreciat la nivelul anului 1980, constă în apariţia unui excedent important de butadienă. Întrucît un excedent similar este întrevăzut şi în Japonia (capacitate 900 000 t/an, necesar 500 000 t/an) în acelaşi an, nu este exclusă de loc orientarea industriei din aceste ţări pe importul de gaze de sondă lichefiate, din zonele care dispun de importante zăcăminte de ţiţei.

În deceniile următoare industria chimică va aduce o contribuţie substanţială la acoperirea necesarului de hrană a populaţiei prin următoarele căi:

— Creşterea recoltei prin folosirea de îngrăşăminte şi antidăunători. Pe linia îngrăşămintelor, în afara creşterii volumului producţiei, se apreciază că efecte pozitive importante se vor obţine cu ajutorul unor noi îngrăşăminte conţinînd bioxid de carbon, care, pînă în prezent, au fost utilizate pe scară foarte redusă. În natură, în prezent, randamentul de absorbţie a bioxidului de carbon din atmosferă este foarte redus (1—2% sub acţiunea radiaţiilor solare, la o concentraţie de bioxid de carbon de 0,03%). Or, cercetări de laborator au demonstrat că randamentul de absorbţie al bioxidului de carbon creşte pînă la 90% în condiţia în care concentraţia acestuia în atmosferă creşte pînă la 5%. Un alt domeniu în care industria chimică va aduce o contribuţie importantă în perspectivă îl constituie agenţii de îmbunătăţirea solului.

— Îmbunătăţirea compoziţiei furajelor prin adaos de produse chimice sintetice, ca, ureea, aminoacizii etc., constituie o a doua cale pe care industria chimică va contribui la creşterea producţiei de alimente ale omenirii.

— O a treia cale este extracţia de proteine vegetale şi prelucrarea lor sub formă de alimente, iar o a patra cale căutarea unor noi mijloace, mai rapide, de obţinerea hranei pornind de la microorganisme. Pe această linie, o primă instalaţie de cultură a planktonului a fost construită în Japonia. În R. F. a Germaniei, la Dortmund, a fost pusă în funcţiune o staţie-pilot pentru cultura microalgelor, în care acestea sînt cultivate în vase de material plastic în atmosferă de bioxid de carbon.

De asemenea este posibilă cultura de alge folosind ape reziduale care prezintă proprietăţi de eutroficare.

Cercetările de pînă acum au permis în cazul algei *Scenedesmus obliquus* obţinerea unui concentrat cu 55—60%, proteine precum şi vitamine, microelemente şi acizi graşi esenţiali. În ţările calde pe hectar şi an se pot obţine astfel 25—40 t proteine în timp ce prin cultura fasolei soia se obţin abia două tone de proteine pe ha şi an.

Se preconizează, de asemenea, obţinerea de alimente sintetice fie prin procedee bioinginereşti cu ajutorul microorganismelor, fie prin metode în întregime chimice. O primă instalaţie pentru obţinerea de proteine din petrol s-a construit în Franţa. În perspectivă se apreciază că vor putea fi utilizate ca materii prime numeroase ape industriale conţinînd reziduuri organice, precum şi apele reziduale menajere.

Sinteza acizilor graşi prin oxidarea hidrocarburilor este folosită de peste două decenii pentru industria săpunurilor. În viitor se apreciază că va deveni posibilă sinteza hidraţilor de carbon. În cadrul programelor de cercetări spaţiale există o preocupare pe linia obţinerii de glicerină, de aldoze şi de cetoze din bioxid de carbon şi apă.

Dezvoltarea industriei chimice în prespectivă va depinde în unele sectoare în mare măsură de preţul de cost al energiei electrice. Multe procedee neeconomice în prezent vor deveni economice în măsura în care preţul energiei electrice va scădea în următorii 10—15 ani la o treime din cel actual, ca urmare a folosirii energiei nucleare. În această ipoteză apare, de exemplu, rentabilă folosirea hidrogenului electrolitic la sinteza amoniacului, fapt ce elimină utilizarea hidrocarburilor ca sursă de

materii prime, utilizarea fosforului elementar la fabricarea îngrăşămintelor fosfatice, fabricarea sulfului din sulfaţi, precum şi fabricarea borului, litiului şi iodului prin procedee mai economice. De asemenea, la nivelul anului 1980 se întrevede că, cu ajutorul centralelor termonucleare, apa desalinată va deveni mai ieftină decît cea potabilă extrasă din rîuri prin procedeele convenţionale actuale, care datorită epuizării surselor uşor accesibile, implică investiţii din ce în ce mai mari.

Activitatea de cercetare va duce la crearea de produse chimice noi, dar a căror utilizare va fi foarte diferită de la un sector la altul.

În general, se poate afirma că aceste produse vor pătrunde din ce în ce mai greu pe piaţă, principalele utilizări în următoarele două decenii întrevăzîndu-se a rămîne la produsele existente sau la cele existente îmbunătăţite.

Un studiu de prognoză cu privire la producţia de materiale plastice în S.U.A. la nivelul anului 1980 indică că din 15 milioane tone de polimeri 13 milioane vor reprezenta producţia de clorură de polivinil, inclusiv copolimerii şi produsele modificate. O situaţie similară se întrevede şi în industria cauciucului sintetic la care proporţia de cauciuc sintetic de tip butadien-stirenic se întrevede că va scădea în perioada 1970—1975 numai de la 62 la 57%. Creşterile cele mai mari în procente se întrevăd la cauciucul etilenpropilenic, la cel polibutadienic şi la cel izoprenic.

În domeniul fibrelor sintetice se întrevede însă o importantă modificare a structurii actuale a producţiei. Noi procedee de turnare a monomerilor pot elimina procedeele actuale de filare şi ţesere a textilelor. Tot în acest domeniu se întrevede posibilitatea introducerii fibrelor de carbon ca elemente de rezistenţă.

În domeniul biologic apariţia de produse chimice noi apare din ce în ce mai dificilă şi mai costisitoare. Cercetările efectuate în ultimii ani au dovedit că numai 10—15% din noile substanţe au activitate biologică, iar pe piaţă ajung în medie un produs la 3 000—6 000 substanţe sintetizate şi testate. Cheltuielile de preparare şi testare ale unei substanţe noi s-au dublat în ultimii cinci ani în S.U.A.

În ceea ce priveşte industria propriu-zisă, tendinţa de viitor este cea a marilor capacităţi. Unul din marii constructori de instalaţii de amoniac a anunţat recent trecerea la reactoare orizontale pentru sinteză, întrucît acestea se pretează constructiv mai bine la capacităţi de peste 1500 t/zi. În S.U.A., în prezent, se discută despre posibilitatea realizării de instalaţii de amoniac de 3 000—5 000 t/an.

În ceea ce priveşte celulele de electroliză, de asemenea se întrevăd celule de 500 kA care vor permite în curînd realizarea de instalaţii cu capacităţi de producţie de 1 000 t/zi.

În ceea ce priveşte etilena, de la nivelul maxim atins în prezent de 600 000 t/an în 1980 se prevede realizarea unor instalaţii de 1,5 mil t anual, iar peste alte două decenii, respectiv în anul 2000 se prevăd instalaţii cu capacităţi de 3 pînă la 4 mil t anual. În aceste condiţii, pe plan mondial nu se întrevăd a fi necesare mai mult de 50—60 instalaţii. Industria chimică devine în anii care urmează o industrie tot mai concentrată şi mai integrată. Produse ca clorul şi amoniacul sau monomeri ca, etilena, propilena, clorura de vinil şi altele se vor transporta pe conducte pe distanţe tot mai mari, situaţie în care cooperarea internaţională devine o necesitate.

Apa mărilor şi a oceanelor constituie o valoroasă sursă de materii prime pentru industria chimică. Printr-un proces continuu de dizolvare şi eroziune a solului, apa în circuitul ei natural antrenează şi colectează în mări şi oceane importante cantităţi de săruri, care după unele estimări recente ajung la $5 \cdot 10^{16}$ t. După aceleaşi estimări, dacă sărurile dizolvate în apa mărilor şi oceanelor ar fi extrase şi aşezate într-un strat uniform pe suprafaţa continentelor, grosimea acestui strat ar depăşi 160 m.

Extracţia mineralelor din mare s-a făcut pînă în ultimele decenii în mică măsură şi s-a limitat, în principal, la extracţia clorurii de sodiu şi aceasta numai în regiunile în care lipsa unor astfel de zăcăminte pe uscat a impus oamenilor să recurgă la evaporarea apei de mare. Dezvoltarea extrem de accelerată a industriei chimice în ultimile decenii pe plan mondial, creşterea în aceeaşi proporţie a consumului de materii prime extrase de pe uscat a dus omenirea la situaţia de a se gîndi, în perspectivă, la o nouă sursă de materii prime, şi anume ale apelor oceanelor şi ale mărilor.

Pe baza unui studiu elaborat de J. L. Mero şi E. Goldberg, concentraţia medie în mg/l şi cantitatea totală în tone, de elemente dizolvate în întreaga apă din mări şi oceane, pentru 60 de elemente este indicată în tabela 1.

Dintre toate mineralele existente cel extras de peste 4 milenii din apele mărilor şi ale oceanelor, îl constituie clorura de sodiu în majoritatea cazurilor extracţia făcîndu-se prin evaporare. În prezent, pe această cale se produc anual circa 6 mil. t de sare pe plan mondial, procedeul fiind, în general, aplicat de-a lungul ţărmurilor cu climă caldă şi lipsite de zăcăminte proprii. În ţările cu climă rece cum sînt, de exemplu, Suedia şi U.R.S.S., extracţia sării se face prin congelarea apei în loc de evaporare.

În afara sării, un alt element ce a început să fie extras din apa mării pe scară mare, în ultimele patru decenii, a fost bromul. Acest element se extrage din apa mării deoarece zăcăminte concentrate de săruri de brom sînt relativ rare pe uscat, iar, pe de altă parte, utilizarea largă a tetraetilplumbului ca antidetonant în benzine a adus cu sine, în ultimele decenii, creşterea considerabilă a consumului de bromură de etil şi, ca urmare, a bromului.

Întrucît în anii următori se prevede o scădere a consumului de brom, ca urmare a reducerii consumului de plumb tetraetil, în urma activităţii de combatere a poluării aerului se întrevede o lipsă de consumatori pentru instalaţiile actuale peste un deceniu. Între timp se efectuează cercetări extinse atît pe linia găsirii unor noi domenii de utilizare a bromului care să preia disponibilul ce se va crea, cît şi pe linia posibilităţii de extracţie a altor elemente utile din apa mării, cu ajutorul actualelor instalaţii de extracţie a bromului.

În ceea ce priveşte magneziul, 90% din producţia mondială a acestuia se realizează din apa de mare. Se apreciază că 65% din producţia mondială de magneziu se realizează pe această cale în două uzine, şi anume: una la Freeport în Texas — S.U.A. şi a doua pe coasta Norvegiei. Magneziul este extras din apa mării prin precipitare sub formă de hidroxid de magneziu prin adaos de oxid de calciu. Hidroxidul de magneziu extras este tratat cu acid clorhidric pentru formarea clorurii de magneziu, care, după separare şi calcinare, este supusă electrolizei în stare topită.

O altă materie primă valoroasă, valorificată în ultimii ani din apa mărilor şi a oceanelor o constituie chiar apa. Instalaţiile de desalinare, de capacităţi mari, puse în funcţiune în Kuweit şi la Abu-Dhabi se datoresc în mare măsură abundenţei de gaze naturale care dau căldura necesară evaporării apei. Extinderea extracţiei de apă potabilă, sau pentru irigaţii, din apa de mare este condiţionată de găsirea unor procedee mai economice de desalinare. Deşi cele mai eficiente instalaţii de desalinare folosesc distilarea, nu s-au abandonat celelalte căi de desalinare. Astfel, în ultimii ani au început să fie utilizaţi pe scară largă schimbătorii de ioni pentru reducerea conţinutului de calciu din apa destinată desalinării, în vederea evitării astupării ţevilor evaporatoarelor cu depozite de sulfat sau carbonat de calciu.

Creşterea populaţiei şi a nivelului de trai în perspectivă, vor impune un important consum suplimentar de apă pentru omenire, care nu va putea fi acoperit decît tot din apa de mare, pentru care se speră că vor putea fi valorificate căldurile reziduale ale centralelor atomo-electrice, pentru ca aceasta să fie accesibilă la preţuri convenabile. Totodată, nu este exclus ca instalaţiile de desalinare să devină instalaţii anexe ale viitoarelor rafinării chimice, unde vor valorifica gazele de faclă, căldurile de reacţii şi alte călduri reziduale.

Cercetările efectuate pînă în prezent cu privire la valorificarea altor elemente din apa mărilor şi a oceanelor au permis punerea la punct a unor metode pentru extracţia aurului, uraniului, iodului şi potasiului, dar nici una din metodele propuse nu a fost aplicată industrial, din motive economice.

Astfel, în cazul uraniului, departamentul de cercetări pentru energia atomică din Anglia a elaborat un procedeu de extracţie care constă din adsorbţia acestuia pe hidroxid de titan urmată de solubilizarea lui cu ajutorul carbonatului de amoniu. Preţul de cost al kilogramului de uraniu pe acest procedeu revine de cîteva ori mai mare decît al acelui extras din minereuri aşa încît procedeul nu a putut fi aplicat industrial.

În apele mărilor şi oceanelor au loc în mod continuu procese de precipitare sau de concentrare care, în funcţie de condiţiile locale, depun importante cantităţi de elemente pe fundul lor sub forma unor minerale concentrate. În acest sens sînt de semnalat în numeroase zone, pe fundul oceanelor, imense depozite de noduli de mangan care includ: cupru, cobalt,

Tabela 1

Elementul	Concentrație, mg/l	Cantitatea totală, t
Clor	19 000	$29{,}3 \times 10^{15}$
Sodiu	10 500	$16{,}3 \times 10^{15}$
Magneziu	1 350	$2{,}1 \times 10^{15}$
Sulf	885	$1{,}4 \times 10^{15}$
Calciu	400	$0{,}6 \times 10^{15}$
Potasiu	380	$0{,}6 \times 10^{15}$
Brom	65	$0{,}1 \times 10^{15}$
Carbon	28	$0{,}04 \times 10^{15}$
Stronțiu	8	$12\,000 \times 10^{9}$
Bor	4,6	$7\,100 \times 10^{9}$
Siliciu	3,0	$4\,700 \times 10^{9}$
Fluor	1,3	$2\,000 \times 10^{9}$
Argon	0,6	930×10^{9}
Azot	0,5	780×10^{9}
Litiu	0,17	260×10^{9}
Rubidiu	0,12	190×10^{9}
Fosfor	0,07	110×10^{9}
Iod	0,06	93×10^{9}
Bariu	0,03	47×10^{9}
Indiu	0,02	31×10^{9}
Zinc	0,01	16×10^{9}
Fier	0,01	16×10^{9}
Aluminiu	0,01	16×10^{9}
Molibden	0,01	16×10^{9}
Seleniu	0,004	6×10^{9}
Staniu	0,003	5×10^{9}
Cupru	0,003	5×10^{9}
Arsen	0,003	5×10^{9}
Uraniu	0,003	5×10^{9}
Nichel	0,002	3×10^{9}
Vanadiu	0,002	3×10^{9}
Mangan	0,002	3×10^{9}
Titan	0,001	$1{,}5 \times 10^{9}$
Stibiu	0,0005	$0{,}8 \times 10^{9}$
Cobalt	0,0005	$0{,}8 \times 10^{9}$
Cesiu	0,0005	$0{,}8 \times 10^{9}$
Ceriu	0,0004	$0{,}6 \times 10^{9}$
Ytriu	0,0003	5×10^{8}
Argint	0,0003	5×10^{8}
Lantan	0,0003	5×10^{8}
Kripton	0,0003	5×10^{8}
Neon	0,0001	150×10^{6}
Cadmiu	0,0001	150×10^{6}
Tungsten	0,0001	150×10^{6}
Xenon	0,0001	150×10^{6}
Germaniu	0,00007	110×10^{6}
Crom	0,00005	78×10^{6}
Toriu	0,00005	78×10^{6}
Scandiu	0,00004	62×10^{6}
Plumb	0,00003	46×10^{6}
Mercur	0,00003	46×10^{6}
Galiu	0,00003	46×10^{6}
Bismut	0,00002	31×10^{6}
Niobiu	0,00001	15×10^{6}
Talium	0,00001	15×10^{6}
Heliu	0,000005	8×10^{6}
Aur	0,000004	6×10^{6}
Protactiniu	2×10^{-9}	3 000
Radiu	1×10^{-10}	150
Radon	$0{,}6 \times 10^{-15}$	1×10^{-3}

nichel sau depozite de noduli de fosforite care, de asemenea, pot constitui, în măsura în care se vor pune la punct metode economice de exploatare, baze prețioase de materii prime pentru industria chimică.

Aceste concentrări sub forma unor aglomerate foarte friabile conțin, în general: 36% mangan, 2,5% cupru, 2,0% nichel și 0,2% cobalt, iar altele conțin pînă la 57% mangan și 2,6% cobalt.

Inițial, s-a apreciat că nodulii de mangan s-au format prin procese biologice, dar cercetări mai recente au dus la concluzia că fierul și manganul au precipitat din apă sub formă de particule coloidale. Nodulii de pe fundul mării cresc continuu cu o viteză de 1 mm la 100 000 ani, în urma determinării urmelor de materiale radioactive din noduli. Pe baza acestor date se apreciază că anual se colectează pe fundul oceanelor mai multe milioane de tone de noduli de mangan și de fier. Concentrațiile mari de elemente în noduli fac ca acestea să devină baze de materii prime prețioase. Singura problemă care pune sub semnul întrebării competitivitatea acestor materii prime este costul aducerii acestora la suprafața mării, în comparație cu costul aducerii minereurilor extrase din mine la suprafața pămîntului. În S.U.A. s-a experimentat un dispozitiv de extracție hidraulic care poate transporta de la o adîncime de maximum 800 m între 10 și 60 000 m^3/zi pe o conductă cu un diametru de 600 mm.

Un alt sistem de transportor cu cupe folosind cabluri de polipropilenă de 20 mm diametru, a fost experimentat pentru adîncimi de circa 3 000 m. De la această adîncime o astfel de dragă poate transporta pînă la 5 000 t noduli zilnic cu un cost estimat de șapte dolari pe tonă.

O altă gamă de concentrate sub formă de noduli este cea a fosfaților care conțin între 20 și 30% P_2O_5. Zăcămintele mari de fosforite existente pe uscat nu permit să se întrevadă abordarea exploatării fosfaților marini în viitorul apropiat decît în cazuri izolate în care exploatarea acestora este foarte ieftină.

Cîteva expediții oceanografice axate pe determinarea temperaturii și compoziției apei la diferite adîncimi au dus la descoperirea unor fenomene interesante pe fundul Mării Roșii. Astfel, la adîncimea de 2 000 m există un strat cu temperatura de 50°C și cu o salinitate de 25% față de compoziția medie a apei Mării Roșii de 4%. Adîncimea acestui strat este de 200 m. Analiza acestui concentrat este următoarea: fier, 29%, zinc 3,4%, cupru 1,3%, plumb 0,1, argint 54 p.p.m., aur 0,5 p.p.m. Cantitatea totală de saramură este estimată la 50 mil. t, iar concentrația de metale găsită permite să se tragă concluzia că exploatarea acesteia este rentabilă. În prezent, se fac cercetări pentru punerea la punct a unor procedee economice de separarea metalelor și se apreciază că la o exploatare mai completă se vor găsi zone în care vor apare soluții și mai concentrate de săruri. În paralel se cercetează modul de formare a unor astfel de concentrări naturale de metale pentru reproducerea acestui fenomen în alte zone, pentru extracția metalelor din minereuri, forma naturală de solubilizare a unor elemente utile din roci insolubile aparînd deosebit de atractivă.

În afara acestor procese complexe de concentrare, de natură fizico-chimică, în apa mării au loc în paralel și procese complexe de concentrare biologică a căror importanță economică nu trebuie de loc minimalizată.

Este cunoscut faptul că anumite alge marine au o capacitate de a concentra iodul cu un factor de ordinul a 100 000, iar anumiți bureți au capacitatea de a concentra silicea în scheletul lor cu un factor de același ordin de mărime. Anumiți viermi de mare concentrează vanadiul, iar efectul acestui proces de-a lungul erelor geologice duce la prezența vanadiului în țițeiurile de origine marină.

Melcii de mare sînt importanți factori de concentrarea fierului, iar homarii și anumite moluște concentrează cuprul și nichelul. Deși mecanismul biologic de concentrare a metalelor nu este pe deplin cunoscut, el prezintă un interes științific și practic atît de mare, încît numeroase cercetări sînt axate în prezent pe cercetarea acestui fenomen.

Pe baza cunoștințelor acumulate pînă în prezent, o serie de experți au apreciat (tabela 2) care sînt elementele, avantajos din punct de vedere economic, a fi extrase din apa mării și care nu apar a fi economic de extras.

Desigur că datele și opiniile prezentate în tabela 2 nu reprezintă o concluzie valabilă, o perioadă de timp mai îndelungată. Din această tabelă lipsește, de exemplu, apa potabilă a cărei extracție ia amploare an de an. De asemenea, existența

Tabela 2

Material	Concentrație, mg/l	Cantitate totală, t	Valoare medie în dol/t apă	Rezerve la consumul anual mondial ani	Stadiul actual al tehnologiei
NaCl	29 500	$45{,}6 \times 10^{15}$	0,31	1 000	economic
Magneziu	1 350	$2{,}1 \times 10^{15}$	1,0	1 000	economic
Sulf	885	$1{,}4 \times 10^{15}$	0,03	200	economic
KCl	760	$1{,}2 \times 10^{15}$	0,024	300	economic
Brom	65	100×10^{12}	0,02	1 000	economic
Borax	50	70×10^{12}	0,003	700	neeconomic
MoO_3	0,1	25×10^{9}	0,0003	1	neeconomic
V_3O_8	0,006	10×10^{9}	0,0001	0,5	economic prin schimbul de ioni
Argint	0,0003	5×10^{8}	10×10^{-6}	0,1	economic prin schimbul de ioni
Aur	0,000004	6×10^{6}	4×10^{-6}	—	economic posibil
Staniu	0,003	5×10^{9}	6×10^{-6}	0,1	economic posibil
Nichel	0,002	3×10^{9}	4×10^{-6}	0,01	economic posibil
Cupru	0,003	5×10^{9}	6×10^{-6}	0,001	economic posibil
Cobalt	0,0005	1×10^{9}	1×10^{-6}	0,1	economic posibil

nodulilor de mangan și a saramurilor concentrate de pe fundul Mării Roșii constituie domenii de perspectivă apropiată de mare importanță economică pentru viitorul omenirii.

Unii experți apreciază că resursele terestre de metale cu excepția cîtorva elemente, ca, de exemplu, cuprul și cobaltul, ar fi suficiente pentru nevoile omenirii pentru cel puțin un secol, așa încît omenirea nu se va orienta în următoarele două-trei generații spre valorificarea apei mărilor și oceanelor pe linia extracției de metale. Dar, această afirmație rămîne totuși riscantă întrucît, pe de o parte, cercetarea mărilor și a oceanelor se află abia la început iar, pe de altă parte, eforturile creatoare ale oamenilor nu s-au axat, pînă în prezent — din lipsa de necesitate — pe punerea la punct a unor metode economice de extracție a mineralelor de la adîncimi mari și de prelucrarea acestora pe sol în condiții avantajoase. Este foarte posibil ca printr-o nouă orientare a activității de cercetare spre aceste domenii să se obțină rezultate atît de interesante din punct de vedere economic, încît marea să devină o importantă bază de materii prime pentru omenire chiar începînd cu generația viitoare.

De asemenea este de așteptat o intensificare a cercetărilor în domeniul biochimiei și biologiei pentru înțelegerea și reproducerea proceselor naturale de concentrare biologică a unor elemente în mediul marin. Nu este de loc exclus ca omenirea viitoarelor generații să transforme actuala industrie minieră într-o acvacultură dezvoltată, în care viitorii biologi să cultive în mări și oceane anumite specii de bacterii care să concentreze sub forme avantajoase din punct de vedere economic elementele utile de care are nevoie omenirea. Atacarea mărilor și a oceanelor pe front științific și economic impune o largă cooperare internațională la care omenirea va recurge într-un viitor nu prea îndepărtat pentru a-și acoperi necesarul mereu în creștere de materii prime.

◆◆◆◆◆◆

În Spania, în cadrul Complexului de la Aviles, s-a construit cu asistența tehnică a firmei vestgermane Friedrich Uhde o a doua fabrică de nitrocalcar, cu o capacitate anuală de 200 000 t. În acest fel aici se produc în total 400 000 t nitrocalcar.

Intrat în funcțiune în 1969, în acest combinat se mai fabrică amoniac, acid azotic și 120 000 t/an îngrășăminte complexe.

★

În Turcia, la 100 km de Istambul, se va construi o fabrică de caprolactamă cu o capacitate de 25 000 t/an, care urmează a fi gata la sfîrșitul anului 1974.

Investițiile apreciate la 17,4 mil. dolari se realizează cu ajutorul mai multor firme japoneze, dintre care Ube Industries Ltd este responsabilul unic, atît în ceea ce privește construcția, cît și darea în funcțiune.

★

În cadrul Combinatului de la Stara Zagora — Bulgaria este planificată construcția cu asistența tehnică a Uniunii Sovietice a unei fabrici de acid azotic de 1 500 t/zi. Produsul finit va fi utilizat la fabricarea îngrășămintelor complexe de tip nitrofosfați.

★

La Freeport-Texas, societatea Dow Chemical a dat în funcțiune prima fabrică din țară pentru producerea biuretului, după un procedeu propriu. Acesta se va folosi ca hrană suplimentară pentru șeptel, în scopul diminuării lipsei de proteine naturale din carnea de vită. Produsul a fost aprobat pentru a fi folosit de Food-Grup Administration.

Capacitatea instalației este de circa 40 000 t/an.

★

În Statele Unite, la Lyndhurst-New Jersy, a intrat în funcțiune o fabrică pentru producerea silanului. Nu au fost publicate date în legătură cu capacitatea de producție; se menționează doar faptul că în acest fel se va satisface consumul intern. Produsul este oferit pe piață la un preț de cost micșorat substanțial.

★

În Statele Unite, la Homer City-Passadena, se construiește o instalație-pilot cu o capacitate de 120 t/zi, pentru verificarea procedeului Bi-Gas de gazeificare a cărbunelui, pus la punct de Societatea Bituminous Cool Research.

Procedeul — în două trepte — folosește un reactor la presiune mare, urmată de trecerea gazelor peste un catalizator pentru a se obține metan.

Instalația, proiectată de Koppers Co., urmează să intre în funcțiune în 1973.

★

Societatea japoneză Sumitomo Chemical Engineering a pus de curînd la punct un procedeu nou de fabricare concomitentă în orice proporție a acidului azotic concentrat (98% HNO_3) și diluat (70% HNO_3). După experimentări în pilot timp de doi ani, s-a ajuns la concluzia că procedeul este realizabil comercial. În consecință, s-a trecut la construirea la Nühama, Shikoku — Japonia, a unei fabrici de 145 000 t/an. Randamentul de fabricație este de 96%, cu un consum de catalizator de 100 mg. Pt pentru o tonă de acid azotic.

★

În apropiere de Antoerp — Belgia, la Kallo, se construiește o fabrică de sulfură de carbon cu o capacitate anuală de 60 000 t.

★

În Olanda, la Flessingue, în luna aprilie 1971, a fost dată în funcțiune fabrica de aluminiu metalic cu o capacitate anuală de 85 000 t, construită de Pechiney, în asociație cu Hunter Douglas.

În cursul anului care a trecut s-au produs 22 000 t. Într-o a doua etapă de dezvoltare, capacitatea de producție urmează să se dubleze.

★

În Franța, la Limay-Porcheville, a intrat în producție de curînd o fabrică pentru distilarea aerului, în vederea obținerii oxigenului industrial, a azotului și a argonului. Producția este de 56 t/zi gaz lichid. Aceasta a fost construită de grupul Aqa, fiind a treia de acest fel realizată în Europa; o fabrică similară este în funcțiune în Suedia, la Malmö, și o alta în Finlanda, lîngă Helsinki.
Instalația este în întregime automatizată și cu toată importanța ei este deservită de numai 15 persoane, inclusiv personalul administrativ și de distribuție.
Capacitatea acestei uzine este de:
— 1 800 Nm^3/h oxigen lichid, de puritate 99,7—99,8%;
— 500 Nm^3/h azot lichid, de puritate 99,9997%;
— 4 000 Nm^3/h azot gazos, de puritate 99,9997%;
— 60 Nm^3/h argon lichid, de puritate 99,9995%.
Produsele finite sînt depozitate în rezervoare, la temperaturi foarte scăzute.
Pentru fiecare gaz, există o pompă centrifugă pentru transferul produsului lichid în camioane-cisternă. O cisternă de 25 t oxigen lichid este încărcată în mai puțin de 30 min.

★

În urma studiilor făcute în regiunea El Hamman — Maroc, Societatea Ugine Kuhlmann a pus în evidență zăcăminte importante de fluorină, exploatabilă în condiții economice. Rezervele sînt apreciate la 3 mil. t mineral brut, iar producția la 65 000 t mineral concentrat prin flotație.

★

În Iugoslavia, la Bosiligrad, a fost deschisă prima mină de rocă fosfatică din această țară, care urmează să dea anual 2 mil.t. Rezervele sînt apreciate la peste 40 mil. t rocă fosfatică.
Investițiile evaluate la 1,2 mil. dolari vor fi gata peste 18 luni.
Iugoslavia importă anual peste 800 000 t rocă fosfatică, în principal din Iordania, Tunis și Maroc.

★

În Olanda, la Utrecht, Societatea vest-germană Krupp Chemieanlagenbau — Essen construiește un mare combinat pentru îngrășăminte complexe. Aici se vor produce, după procedeul Mekog-Albatros, acid fosforic, superfosfat concentrat, fosfați de amoniu și îngrășăminte compuse.

★

În Anglia, la Rotherham. Laporte Ind. Ltd. s-a dat în funcțiune cea de-a treia fabrică de acid fluorhidric, cu o capacitate anuală de 3 000 t. În acest fel producția a ajuns la 9 000 t/an. Investițiile, evaluate la 250 000 lire sterline, au început la jumătatea anului 1970 și s-au realizat de Societatea Laporte.

★

În cadrul Combinatului chimic de la Novomoscovsk — Uniunea Sovietică, a fost experimentat, la scară industrială, un nou procedeu de descompunere a apatitei de Kola (39,6% P_2O_5), cu un amestec de acid azotic, acid sulfuric și sulfat de amoniu, cu rezultate foarte bune.
Metoda permite obținerea unui sulfat de calciu ușor filtrabil și a unui amestec de acid fosforic și azotat de amoniu cu o recuperare a P_2O_5 de circa 98%.
În funcție de raportul dintre acid azotic, acid sulfuric și sulfat de amoniu, rezultă îngrășăminte N : P cu rapoarte ce variază între 0,6—1,0 și 2—1.

★

În Mexic, în cadrul Complexului de îngrășăminte de la Coatzacoalcos, Societatea Fertilizantes Fosfatados Mexicanos urmează să realizeze prima fabrică de fluorură de aluminiu din această țară, cu o capacitate anuală de 36 000 t.
Instalația se va realiza cu ajutorul tehnic al firmei franceze Ugine Kuhlmann și va lucra după procedeul austriac O.S.W.
Ca materie primă se va utiliza acidul fluosilicic — produs secundar de la fabricarea acidului fosforic —, care se produce aici în cantitate de 550 000 t/an, în mare parte destinat exportului.
De curînd, tot în cadrul aceluiași combinat, a intrat în funcțiune o instalație de purificare a acidului fosforic de cale umedă după procedeul I.M.I., cu o capacitate anuală de 60 000 t P_2O_5.

★

Pe piețele din Franța și din Statele Unite a fost lansat un nou oțel special comercializat sub denumirea de Nicuage Type 1. Acesta este un aliaj de nichel — cupru — niobiu, de curînd pus la punct în laboratoarele de cercetări ale societății, Internațional Nickel. El marchează o etapă importantă în tehnologia oțelurilor speciale, cu rezistență la coroziune foarte ridicată.

★

În Belgia, la Clermont-sous-Huy, în apropiere de Liège, este în construcție o uzină pentru producerea electrozilor de grafit după procedeul Pechiney.
Intrarea în funcțiune va avea loc în 1973, capacitatea de producție inițială fiind de 15 000 t electrozi. Investițiile totalizează circa 1 miliard franci belgieni.

★

În S.U.A., la Plaquemine — Louisiana, a intrat în funcțiune un complex chimic care a costat 44 mil. dolari. Aici se produc 380 mil. l metanol/an, după procedeul I.C.I. de presiune joasă, 90 000 t/an fenol și 55 000 t/an acetonă.
Marea majoritate a acestor produse vor fi utilizate ca materii prime la fabricarea rășinilor și a adezivilor.

★

În China, la Tongfonghong, în apropierea Pekinului, se construiește un mare complex petrochimic. Dintre produsele ce se vor fabrica aici se menționează: cauciuc sintetic, materiale plastice, fibre sintetice și o serie de alți derivați petrochimici.
Rafinăria de petrol, cu o capacitate anuală de 2,5 mil. t, produce din 1969. Prima fabrică ce va intra în funcțiune este cea de cauciuc sintetic și va fi gata în 1972. Alte două urmează să producă în martie 1973.
Întregul complex va fi deservit de peste 12 000 lucrători.

★

Societatea iugoslavă Hemijska Industrija Pancevo a semnat un contract cu Phillips Petroleum Co, privind construirea la Pancevo a unei instalații de polietilenă de densitate mare, cu o capacitate anuală de 50 000 t, după un procedeu pus la punct de această firmă. Investițiile vor dura circa 18 luni.

★

În Cehoslovacia, în cadrul fabricii U.R.X. a intrat în funcțiune instalația de anhidridă ftalică proiectată de firma Lurgi, după procedeul Chemische Fabrik Heyden.
O parte importantă din acest produs va fi utilizat în cadrul aceluiași combinat, la obținerea materialelor plastice.

★

În Ungaria, în cadrul Combinatului chimic de la Tisza, a început să producă prima instalație de polietilenă de densitate joasă.
Aceasta a fost construită după procedeul și cu echipament de la I.C.I. — Anglia, iar fabrica de etilenă cu ajutorul tehnic al Uniunii Sovietice.
Capacitatea de producție este de 24 500 t/an.

•DOCUMENTARE•DOCUMENTARE•

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Cinetica reacţiei de alchilare a clorbenzenului cu propilenă în prezenţa acidului fluorhidric la obţinerea izopropilclorbenzenilor. Experimentările pentru obţinerea izopropilclorbenzenilor s-au efectuat la 20°C, lucrînd cu un raport molar HF: C_6H_5Cl = 5 : 1 şi viteză de introducere a olefinei în reactor 0,27 moli/mol $C_6H_5Cl \cdot h$. Se dă calculul cinetic al produsului pe baza rezolvării sistemului de ecuaţii diferenţiale de ordinul doi ale vitezei reacţiilor consecutive bimoleculare în patru trepte. Se arată repartiţia produşilor de alchilare a clorbenzenului cu propilenă şi se dau expresiile analitice ale curbelor de repartiţie. Se face o comparare între datele experimentale obţinute privind repartiţia produşilor de alchilare cu cele calculate — rezultatele fiind concordante.
Datele cinetice obţinute şi dependenţa funcţională a repartiţiei produşilor de alchilare de timpul de transformare se poate folosi la modelarea matematică a reactoarelor în care se desfăşoară reacţiile studiate.

Ghehman, B. N. J. Fiz. Him. **45**, nr. 11, noiemb. 1971, p. 2886–2888.

Adsorbţia hidrocarburilor pe zeoliţi sintetici. Au fost studiate vitezele şi echilibrele pentru absorbţia diferitelor hidrocarburi uşoare (etan, etilenă, propan, propenă, butan şi butenă) pe un zeolit sintetic, similar unor site moleculare SA. Probe de zeolit au fost expuse hidrocarburii pure într-un sistem închis, iar viteza de echilibru a fost determinată gravimetric. S-a stabilit că izotermele de echilibru sînt de tip Langmuir. Vitezele de adsorbţie par să fie limitate de difuziunea prin macropori de tip Kundsen. S-a demonstrat aplicabilitatea unui model de difuziune care ţine seamă de neliniaritatea izotermei de adsorbţie.

Younquist, G. R., Allen, J. L. şi Eisenberg, J., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., **10**, nr. 3, sept. 1971, p. 308–314.

Oxidarea în fază lichidă a dietilbenzenului. A fost studiată oxidarea intensivă a dietilbenzenului la diacetilbenzen, în fază lichidă, în prezenţă de catalizator (stearat de cobalt). S-au stabilit legile cinetice în cazul în care reacţia are loc în domeniul cinetic (viteza de trecere a oxigenului 930 h^{-1}) şi s-a urmărit influenţa temperaturii asupa vitezei de oxidare a dietilbenzenului între 95 şi 150°C. Este descrisă cinetica transformării grupelor etil din dietilbenzen, precum şi formarea produşilor intermediari, (etilacetofenonă) şi finale (diacetilbenzen).
În cazul efectuării oxidării în prezenţa catalizatorilor de cobalt în domeniul cinetic nu s-a constatat o perioadă de inducţie, iar viteza oxidării este maximă la momentul iniţial. S-a stabilit de asemenea că adausul de hidroperoxid de cumil nu influenţează viteza de adsorbţie a oxigenului.
Constantele de viteză a reacţiei de oxidare a dietilbenzenului la etilacetofenonă şi a etilacetofenonei la diacetilbenzen în domeniul optim de temperatură (115—125°C) sînt de $1{,}4 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ şi, respectiv, $3{,}4 \cdot 10^{-4}$ s^{-1}. Pe baza acestor constante s-au stabilit energiile de activare a reacţiilor (22 şi, respectiv, 27 kcal/mol).

Hceian, H. E., Iakovici, N. I., Pavlicev, A. F., Kotelnikova, L. B. şi Kondratieva, N. V., Neftehimiii, **11**, nr. 6, noiemb.–dec. 1971, p. 867–972.

Stadiile eterogene şi omogene ale descompunerii hidroperoxidului de izopropilbenzen în prezenţa unor oxizi metalici. S-a studiat activitatea catalitică a unor oxizi metalici (Ni_2O_3, MnO_2, Fe_2O_3, ZnO, V_2O_5, Cr_2O_3, CeO_2 etc.) în reacţia de descompunere a hidroperoxidului de izopropilbenzen în fază lichidă la 70—90°C.
Cinetica descompunerii şi a formării produselor de reacţie (dimetilfenilcarbinol, acetofenonă) s-a urmărit cu ajutorul cromatografiei de gaz-lichid.
Se dau curbele cinetice ale descompunerii hidroperoxidului de izopropilbenzen în prezenţa unor stearaţi metalici (Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Fe, Zn) la 71,6°C în mediu de izopropilbenzen. S-a studiat dependenţa vitezei iniţiale de descompunere a hidroperoxidului de concentraţia sa în izopropilbenzen, raportul vitezelor de formare a acetofenonei şi dimetilfenilcarbinolului la descompunerea hidroperoxidului în prezenţa oxizilor metalici. S-au calculat energiile de activare pentru descompunerea hidroperoxidului şi formarea produselor de reacţie.
Compoziţia produselor de descompunere a hidroperoxidului este determinată în mare măsură de reacţiile eterogene de continuare şi rupere a lanţului.

Valendo, A. I., Norikov, I. D., Bliumberg, E. A. şi Emanuel, N. M., Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Him., **201**, nr. 6, 1971, p. 1378–1381.

INGINERIE CHIMICĂ

Creşterea cristalelor în cristalizoare în cascadă. Pe baza cercetărilor experimentale efectuate într-o instalaţie model s-a stabilit o relaţie între dimensiunea medie a cristalelor, l_{med}, în funcţie de durata medie de menţinere a soluţiei sau a cristalelor în aparat, θ, de forma: $l_{med} = L\theta$, în care: L şi m sînt constante caracteristice.
În cazul unei instalaţii formate din 3 cristalizoare cu agitator, legate în cascadă, valoarea indicelui med este de 0,32. Valorile constantei L, determinate pentru 6 compuşi anorganici ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, H_3BO_3, NH_4Cl, KCl, $NaNO_3$, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$), variază între 0,175 pînă la 0,296.

Synowiec, J., Przem. Chem., **50**, nr. 11, noiemb. 1971, p. 742–746.

Coeficient de transfer de căldură între o suprafaţă şi un pat fluidizat. A fost propusă o formulă pentru calcularea coeficientului de transfer de căldură între o suprafaţă şi un pat fluidizat. Întrucît procedura de calcul cu această formulă este însă uneori laborioasă, s-a elaborat şi o nomogramă mult simplificatoare, a cărei utilizare este discutată.

Gel'perin, N. I., Einstein, V. G. şi Toskubayev, I. N., Brit. Chem. Eng. Proc. Tech., **16**, nr. 10, oct. 1971, p. 922.

Experimentarea în exploatare a morilor Loesch. Se prezintă centralizate o serie de date privind utilizarea industrială (în special în industria anorganică) a morilor de tip Loesch. Se analizează cauzele care au dus în mod frecvent la obţinerea unor randamente mici de măcinare şi la consumuri crescute de energie electrică şi se arată măsurile care trebuie luate pentru remedierea acestor deficienţe. Se dă schema unei instalaţii de măcinare a fosforitelor deservită de o moară Loesch.

Bolek, J., Chemik, **24**, nr. 9, sept. 1971, p. 343–345.

CHIMIE ANORGANICĂ

Hidroliza sulfatului feric în soluţii apoase. Separarea oxizilor de fier din soluţii sulfurice se poate realiza nu numai prin cristalizarea sulfaţilor feros şi feric, ci şi prin cristalizarea sulfaţilor bazici ai fierului. Deoarece separarea fierului constituie în mod frecvent o necesitate tehnică, s-a studiat hidroliza soluţiilor apoase de $Fe_2(SO_4)_3$, cu concentraţia de 5—300 g/l, la temperaturi cuprinse între 100 şi 250°C (în autoclave), în decurs de 1 oră. S-a stabilit că pentru temperatura de lucru de 250°C, concentraţia acidului sulfuric în soluţiile finale creşte de la 0,36 la 6,24%, corespunzător creşterii conţinutului de $Fe_2(SO_4)_3$ în soluţiile iniţiale de la 5 la 300 g/l. În urma hidrolizei s-au precipitat următoarele faze solide: $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$; α — Fe_2O_3; sărurile bazice $3\,Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O$ şi $Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot H_2O$. La temperaturi cuprinse între 200 şi 250°C, gradul de hidroliză este de 85—97%, în funcţie de condiţiile de lucru.

Zapolski, A. K., Mariancik, L. V. şi Kostenko, A. S., Ucr. Him. J., **37**, nr. 12, dec. 1971, p. 1287–1291.

Arseniaţii de scandiu. S-a cercetat o nouă categorie de compuşi, care nu sînt descrişi în literatură: arseniaţii de scandiu. S-a stabilit că prin reacţia dintre clorură de scandiu, $ScCl_3$, şi arseniatul acid de sodiu,

Na_2HAsO_4, la 200°C, în intervalul variației raportului $[AsO_4^{3-}]:[Sc^{3+}]$ de 0,19—4,0, pe măsura creșterii concentrației anionului AsO_4^{3-}, se formează compușii $ScAsO_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2HSc(AsO_4)_3 \cdot 1{,}5\ H_2O$, $Na_3Sc_2(AsO_4)_3$. Din reacția între hidroxidul de scandiu și acidul ortoarsenic s-a obținut arseniatul de scandiu, cu formula $ScAsO_4 \cdot 2H_2O$.

Ivanov-Emin, B. N., Korotaeva, L. G., Moscalenko, V. I. și Ejov, A. I., J. Neorg. Him., **16**, nr. 11, noiemb. 1971, p. 2925—2928.

METALE NEFEROASE ȘI RARE

Problema obținerii pentoxidului de vanadiu din zgurile de convertizor. În procesul de convertizare al oțelului în U.R.S.S. se obțin în mod frecvent zguri cu un conținut ridicat de vanadiu (10—15% V_2O_5). De asemenea, din procesele de afinare a oțelului se pot obține zguri cu 0,2—10% V_2O_5. Au fost elaborate mai multe tehnologii care permit valorificarea vanadiului din zguri. Unul dintre procedee se bazează pe sinterizarea unei șarje formate din zguri măcinate și săruri alcaline (cloruri, carbonați sau sulfați de Na și K), urmată de prelucrarea hidrometalurgică a sinterelor care conțin vanadați solubili în apă sau în soluții acide. Final se precipită vanadatul de amoniu, care se calcinează pînă la V_2O_5. Se prezintă mai multe scheme tehnologice pentru obținerea vanadatului de amoniu. Alte procedee se bazează pe: clorurarea zgurilor; obținerea vanadaților chiar în timpul procesului de zgurificare, prin introducerea de săruri alcaline în convertizor; prăjirea clorurantă a zgurilor ș.a. Se dau schemele tehnologice de principiu ale procedeelor descrise.

Lasiewicz, K., Chemik, **24**, nr. 10, oct. 1971, p. 377—381.

Repartiția compoziției electrolitului și a temperaturii în celulele pentru electroliza zincului. În celulele industriale pentru electroliza zincului, datorită degajărilor de gaze și a încălzirilor neuniforme în urma trecerii curentului electric, între electrozi iau naștere curenți de convecție puternici, care asigură agitarea electrolitului și menținerea unei concentrații practic constante a electrolitului, pe întreaga lungime a celulei. Temperatura în celule se menține de asemenea practic constantă, cu excepția zonei de alimentare cu electrolit proaspăt sau a zonei din apropierea refrigerentului. Din totalitatea datelor experimentale prezentate, rezultă că celulele pentru electroliza zincului pot fi considerate drept aparate electrochimice cu funcționare continuă, în condițiile de agitare ideală.

Nikiforov, A. F., Tkacenko, V. I. și Fulman, N. I., Țvet. Metalli, **44**, nr. 12, dec. 1971, p. 20—22.

Experimentarea industrială a unui scruber pentru purificarea gazelor de la electroliza aluminiului. Se prezintă rezultatele obținute în urma experimentării industriale a unei instalații de purificare a gazelor din celulele pentru electroliza aluminiului. Se dă schema unui scruber, gol în interior, cu diametrul de 5,5 m. Lucrînd la viteze mari de trecere a gazelor prin scruber (de ordinul a 5 m/s), la o intensitate a stropirii cu apă de 37 $m^3/m^2 \cdot h$, s-au realizat randamente de captare ale HF din gaze de 97,5 — 98%. S-a cercetat influența intensității de stropire și a modului de repartizare a apei asupra parametrilor de purificare.

Fialkov, I. G., Cerkasski, M. L., Malț, V. S. și Gromov, B. P., Țvet. Metalli, **44**, nr. 12, dec. 1971, p. 28—31.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Tehnologia de obținere a sulfurii de carbon. Procedeele aplicate pe plan mondial pentru obținerea sulfurii de carbon se clasifică în două categorii:

a) heterogene — din materiale solide cu conținut de cărbune și vapori de sulf;

b) omogene — din hidrocarburi gazoase și vapori de sulf. Prezintă interes practic următoarele procedee, aplicate industrial: procedeul cu retorte, bazat pe reacția dintre cărbune de lemn și vapori de sulf; procedeul electrotermic, bazat pe utilizarea aceloraşi materii prime, dar efectuat într-un cuptor electric; procedeul petrochimic, bazat pe reacția dintre vaporii de sulf și metan sau gaze rezultate din prelucrarea țițeiului. Sînt prezentate cele trei tehnologii și se expun tendințele actuale în producția sulfurii de carbon.

Leszczynski, Z. și Strzelecki, J., Przem. Chem., **50**, nr. 11, noiemb. 1971, p. 694—698.

Proprietățile și utilizările unui nou alcool C_{16}. Pentru obținerea unor produse cosmetice sînt utilizate din ce în ce mai mult materii prime obținute prin sinteză.

Este prezentat un nou alcool C_{16} saturat, de sinteză care s-a dovedit o bună materie primă pentru industria cosmetică indicînd proprietăți interesante și avantaje față de produse naturale similare. Acest alcool $C_6H_{13}—CH(CH_2OH)—C_8H_{17}$, se obține prin condensare aldolică din aldehida izooctilică care la rîndul ei se formează din izoheptenă, un produs de cracare petrolier.

Sînt discutate proprietățile generale și fiziologice ale alcoolului hexadecilic și aplicările lui la fabricarea unor produse cosmetice (uleiuri de baie, creme, loțiuni, parfumuri, spray-uri de păr, spume pentru ras etc.).

Kluge, A. și Kruse, D., Seifen — Öle — Fette — Wachse, **97**, nr. 22, oct. 1971, p. 827—831.

O unitate automatizată pentru desulfurarea gazelor reziduale din industria acidului sulfuric. Se prezintă tehnologia de desulfurizare prin neutralizarea cu amoniac a gazelor reziduale din industria acidului sulfuric, aplicată în R. S. Cehoslovacia, la Uzina din Lovosice. Gazele reziduale, avînd un debit de 40 000 m^3/h, sînt absorbite într-o soluție de amoniac; soluția de sulfat de amoniu rezultată, este tratată cu acid azotic, rezultînd o soluție de sulfat și de azotat de amoniu. Aceasta este utilizată pentru obținerea azotatului de amoniu și de calciu, valorificat ca îngrășămînt. Se prezintă sistemul de automatizare al întregului flux tehnologic și parametrii funcționali ai instalației.

Choura, V., Rucker, H. și Chlumsky, F. Chem. Prům., **21**, nr. 12, dec. 1971, p. 609—612.

ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE

Cristalizarea azotatului de uree. S-a cercetat domeniul de metastabilitate al soluțiilor de azotat de uree și viteza de cristalizare a acestui compus din soluții apoase. S-au cercetat, de asemenea, parametrii care condiționează desfășurarea procesului de cristalizare al azotatului de uree în cazul precipitării acestuia prin amestecarea unor soluții concentrate de uree (50—75%) și acid azotic (35—50%). Creșterea temperaturii de lucru influențează favorabil procesul, contribuind la mărirea dimensiunilor cristalelor. Alți factori care influențează în mod favorabil procesul îl constituie: diluarea suspensiei în care s-a precipitat azotatul de uree cu soluții mamă și creșterea vitezei de agitare. Au fost trasate diagrama de echilibru a sistemului $(NH_2)_2COH^+NO_3^- — HNO_3 — H_2O$, pe baza datelor experimentale, curbele de răcire în condiții optime.

Rychly, R. și Nyvlt, J., Chem. Prům., **21**, nr. 12, dec. 1971, p. 587—590.

Stabilizarea cu uree a îngrășămintelor chimice mixte împotriva descompunerii pirolitice. Îngrășămintele mixte de tipul NPK-1 pot prezenta diferite tipuri de fenomene de descompunere pirolitică: autoîncălzirea spontană lentă a masei depozitate; descompunere autocatalitică; autoaprindere; reacții însoțite de explozii, în contact cu o sursă de foc sau scîntei. S-a stabilit experimental că reacțiile pirolitice care pot lua naștere în masa îngrășămintelor NPK pot fi inhibate prin pulverizare pe suprafața granulelor de îngrășămînt a ureei solide sau prin introducere de uree în masa îngrășămînt, înainte de granulare.

Gradul de stabilitate realizat depinde de cantitatea de uree adăugată, rezultatele optime fiind obținute la un conținut de circa 3% uree.

Zarecky, V. și Novak, J., Chem. Prům., **21**, nr. 12, dec. 1971 p. 598—600.

CHIMIE ORGANICĂ

Formarea alcoolilor prin oxidarea *n*-parafinelor în prezența anhidridei borice. Studierea formării alcoolilor în prezența compușilor borului prezintă un interes practic deosebit. Au fost oxidate hidrocarburi *n*-parafinice în prezența anhidridei borice în intervalul de temperatură 150—180°C pînă la un grad de transformare a hidrocarburilor de circa 30% mol. Se prezintă dependența compoziției produșilor de oxidare (hidroperoxid, acizi, cetone, alcooli, esteri

superiori) de cantitatea de B_2O_3 şi de temperatură, precum şi compoziţia produsului oxigenat la diferite grade de transformare (0—80% mol) a hidrocarburilor.
Introducerea B_2O_3 în reacţie prezintă o influenţă mare asupra compoziţiei produselor şi selectivităţii procesului. Varierea cantităţii de B_2O_3 duce la modificarea randamentului în alcool şi a selectivităţii, la fiecare temperatură existînd o limită peste care selectivitatea, precum şi randamentul în alcool, la acelaşi grad de transformare a hidrocarburii, nu mai pot fi mărite. Rezultatele obţinute concordă cu mecanismul oxidării, care include reacţia hidroperoxidului cu anhidrida borică cu formare de produse de reacţie neradicalice.

Novar, F. I., Kamzolkin, V. V., Başkirov, A. N. şi Talîzenkov, I. A., Neftehimiia, **11**, nr. 6, noiemb.—dec. 1971, p. 888—892.

Reacţia alcoolilor nesaturaţi cu fenoli. I. Reacţia dimetilalilcarbinolului cu fenolii în prezenţa acidului fosforic. Reacţiile de condensare ale alilcarbinolilor terţiari cu compuşi cu caracter aromatic nu au fost descrise încă în literatură.
În lucrare s-a studiat reacţia 2-metil-4-penten-2-olului cu fenolul în prezenţa acidului fosforic obţinîndu-se doar fenoli substituiţi.
La condensarea alilcarbinolului terţiar cu fenolul în prezenţa H_3PO_4 are loc o deshidratare a carbinolului şi la hidrocarbura dienică obţinută fenolul se adiţionează în poziţia 3,4. Produsele de adiţie 1,4- şi 1,2- se formează în cantitate mai mică. Se obţin şi izomerii orto şi para corespunzători care se separă cromatografic. Din produsele condensate s-au obţinut acizii fenoxicarboxilici în urma reacţiei cu acidul monocloracetic. Prin hidrogenarea fenolilor *p*-substituiţi s-au obţinut, de asemenea, *p*-alchilfenoli, iar prin metilarea fenolilor *p*-substituiţi, eteri metilici. Sînt indicate caracteristicele fizice ale compuşilor obţinuţi cu randament de 40,1—79,9%, cum şi spectrele RMN şi IR, ale produsului de condensare a fenolului cu 2-metil-4-penten-2-01 şi a eterului său metilic. Structura compuşilor *p*-substituiţi a fost dovedită prin oxidarea eterilor metilici respectivi şi studierea spectrelor IR şi RMN.

Kahniaşvili, A. I., Divbladze, L. I. şi Ioramaşvili, D. S., J. Org. Him., 7, nr. 11, 1971, p. 2 247—2 252.

Obţinerea acizilor graşi superiori prin ozonizarea α-olefinelor. Ozonoliza oxidativă a compuşilor cu duble legături constituie o metodă de perspectivă pentru obţinerea acizilor graşi sintetici.
Metodele mai permit micşorarea numărului de etape şi înlăturarea formării ca intermediari a ozonidelor. În scopul stabilirii unei metode industriale de obţinere a acizilor graşi superiori s-a studiat ozonizarea α-olefinelor superioare în mediu de acizi alifatici C_1 — C_4 cu formare de aciloxihidroperoxizi care se descompun oxidativ în acizi. S-a supus ozonizării 1-tetradecena şi 1-undecena în mediu de acid acetic, acid propionic, amestec de acid acetic şi propionic, acid butiric, acid formic şi amestec de acid formic şi butiric. În funcţie de dizolvantul utilizat au fost determinate timpul de ozonizare (7—15 minute), timpul de descompunere (2,5—10 ore), randamentul obţinut (80—96,5%) şi indicele de aciditate.
Ozonizarea unei fracţii industriale de α-olefine avînd un interval de fierbere de 180—240°C a dus la obţinerea de acizi: caprilic, pelargonic, caprinic, undecanic, lauric.

Kaliko, O. R., Meniailo, A. T., Filina, G. G. şi Pospelov, M. V. Him. Promişl, nr. 12, dec. 1971, p. 884—887.

Rolul procesului de deshidratare în reacţia de aminare a alcoolului etilic pe catalizator de fier. În scopul verificării mecanismului de reacţie în care se presupune existenţa unei faze de deshidratare a alcoolului etilic urmată de reacţia aldehidei cu amoniacul şi apoi hidrogenarea aminei rezultate la amină, s-a făcut o comparare a gradului de transformare a alcoolilor etilici marcaţi cu deuteriu în poziţiile α şi β.
S-a studiat, de asemenea, transferul deuteriului din alcooli cu hidrogenul în fază gazoasă atît în prezenţa, cît şi în absenţa amoniacului. Experimentările s-au făcut într-o instalaţie continuă la presiune atmosferică folosind un catalizator de fier promotat cu 5% V_2O_5. Se dă efectul cinetic izotopic la aminarea şi dehidrogenarea alcoolilor etilici, cum şi compoziţia izotopică a etilaminei obţinute la aminarea alcoolilor marcaţi.
Totalitatea rezultatelor obţinute — existenţa efectului cinetic izotopic, vitezele mici ale schimbului izotopic al alcoolului la aminare, compoziţia izotopică a produselor de reacţie — sînt în concordanţă cu presiunea dehidrogenării alcoolului etilic la aldehidă în prima fază.

Başkirov, A. N., Fridman, R. A., Bogolepova, E. I., Smirnova, R. M. şi Kriukov, I. B., Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., **201**, nr. 4, 1971, p. 847—849.

Sinteza unor propiolactone cu substituenţi aromatici în poziţia 3. În prezent, în publicaţiile de specialitate apar din ce în ce mai des lucrări privind sinteza propiolactonelor substituite. Este descrisă sinteza a o serie de propiolactone cu substituienţi aromatici în poziţia 3 din cetenă şi aldehide aromatice (benzaldehidă, *p*-nitrobenzaldehidă, 2,4,5-triclorbenzaldehidă, *p*-brombenzaldehidă şi *p*-metoxibenzaldehidă) în prezenţă de cantităţi catalitice de $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2 \cdot O$. S-a lucrat în mediu de toluen. Lactonele se pot izola doar la îndepărtarea dizolvantului prin distilare la 10^{-3}—10^{-2} mm Hg şi apoi distilarea produsului brut la 10^{-6} mm Hg.
Mersul reacţiei s-a urmărit după modificarea spectrelor IR, considerîndu-se terminată cînd banda de absorbţie a grupării aldehidice de la 1695—1705 cm^{-1} a dispărut sau a rămas nemodificată timp îndelungat. Randamentele obţinute au fost cuprinse între 64,8 şi 96%.

Fomina, T. B., Artemeva, V. N. şi Sazanoy, I. N., J. Org. Him. 7, nr. 11, noiemb. 1971, p. 2 295—2 297.

TEHNOLOGIE ORGANICĂ

Sinteza melamei din melamină. S-a studiat o metodă cantitativă de obţinere a melamei [2-(2, 6-diamino-1, 4-dihidro-1, 3, 5-triazin-4-imiden)-4, 6-diamino-1,3,5-triazină din melamină (2,4,6-triamino-1,3,5-triazină) prin încălzirea la 290—320°C a amestecului de melamină cu clorură de zinc. Ca produs intermediar a fost identificat sarea de zinc a melamei $Zn(C_6H_8N_{11})_2$ a cărui randament în cazul unui raport molar melamină:, $ZnCl_2$ = 2:1, a fost apropiat de 100%.
Melama s-a obţinut din sarea de zinc prin tratare cu hidroxid 1%. Cu ajutorul ecuaţiei de corelare s-a calculat constanta de disociere a melamei.
Spectrele IR şi UV obţinute corespund cu cele din literatură.

Galperin, V. A., Finkelstein, A. I. şi Gavrilova, N. K., J. Org. Him., 7, nr. 11, noiemb. 1971, p. 2 431—2 432.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Producerea cetonelor din olefine inferioare. Se prezintă principalele procedee industriale de producere a cetonelor din olefine inferioare, şi anume: procedeul BP-Chemicals Ltd. de obţinere a acetonei într-un reactor tubular, pornind de la izopropanol; procedeul Hoechst-Uhde Corp., bazat pe oxidarea directă a propilenei cu aer ş.a. Se indică consumurile specifice realizate pentru procedeele descrise. Se dau date economice privind producţia acetonei şi a metilcetonei în ţările cu o producţie dezvoltată a acestora, preţurile pe piaţa mondială şi cele mai importante utilizări.

John, I., Chemik, **24**, nr. 10, oct. 1971, p. 373—376.

COLORANŢI

Utilizarea aminelor heterociclice pentru sinteza coloranţilor de dispersie. Se prezintă tendinţele actuale în domeniul unor noi coloranţi de dispersie de culoare albastră, care ar putea fi utilizaţi drept înlocuitori ai derivaţilor antrachinonei fabricaţi în prezent. În lucrările efectuate s-au utilizat drept componente active amine heterociclice, derivaţi ai benztiazolului, indazolului, benztiofenolului, izotiazolului ş.a. Drept componente inerte s-au utilizat derivaţii N,N-cianetilanilinei sau a N,N-dietanolanilinei. Se prezintă principalele procedee de sinteză ale unor coloranţi de dispersie.

Rostkowski, Z., Chemik, **24**, nr. 9, sept. 1971, p. 332—334.

CHIMIE ANALITICĂ

Metodă electrochimică de determinare a paladiului în soluție. Metodele uzuale, chimică și polarografică, de determinare a paladiului în soluție prezintă unele neajunsuri (sensibilitate scăzută etc.).

Se propune o metodă electrochimică cu care se pot determina $2{,}3 \cdot 10^{-7}$ mol Pd/l. Metoda constă în concentrarea Pd pe un electrod de platină cu ajutorul polarizației catodice, la o densitate a curentului de 0,15 m A/cm², în soluție de H_2SO_4 10%, la fierbere și sub agitare intensă. Urmează o dizolvare anodică la o densitate de curent de 3—4 mA/cm² în soluție de HCl 10% la temperatură de 18—20°C (cantitatea de Pd s-a determinat prin cantitatea de electricitate consumată în procesul de dizolvare anodică).

Eroarea analizei nu depășește ± 10%. Sînt date rezultatele obținute, prin folosirea diferitelor metode, la determinarea cantității de Pd depuse pe suprafața unor oțeluri aliate (inoxidabile), influența hidrogenării asupra procesului de dizolvare a paladiului, dependența cantității de paladiu depuse pe suprafața aliajului Ti + 1% Pd de timpul de coroziune în H_2SO_4 80%, la 60°C.

Rezultatele obținute arată că în timpul coroziunii tot Pd se găsește depus sub formă de strat pe suprafața oțelului sau a titanului. În soluție nu s-au identificat ioni de paladiu.

Cernova, G. P., Kuprianova, L. S., Ciukalovskaia, T. V. și Tomașov, N. D., J. Prikl. Him., **44**, nr. 11, noiemb. 1971, p. 2 423—2 429.

Determinarea fotometrică și gravimetrică a ruteniului și osmiului cu violet cristalin. S-a stabilit că în sistemul tiocianat de osmiu (ruteniu) violet cristalin, se formează complecșii puțin solubili, cu formulele $(C_{25}H_{30}N_3)_2$ [Os (NCS)$_4$] și $(C_{25}H_{30}N_3)_3$ [Ru (NCS)$_6$].

Complecșii arătați pot servi pentru determinarea gravimetrică a microcantităților metalelor respective, precum și pentru fotometrarea ruteniului sub formă de complex în suspensie. Sensibilitatea metodei fotometrice este de 1,5 μ g ruteniu în 25 ml soluție.

Pilipenko, A. T., Olhovici, P. F. și Bondarenko, V. I., Ucr. Him. J., **37**, nr. 12, dec. 1971, p. 1 269—1 273.

Studiul complecșilor hafniului cu acid mandelic în soluție. Din studiul echilibrelor dintre o soluție de oxichinolat de hafniu dizolvat în cloroform și soluții apoase de acid mandelic s-au putut deduce compoziția și stabilitatea complexului hafniului cu acidul mandelic, format în soluții alcaline. Complexul are formula $HfO(C_6H_5CHO - COO^-)_2^2$, iar constanta lui de hidroliză are valoarea $1{,}8 \cdot 10^{-18}$ în intervalul valorilor pH cuprinse între 7,2 și 10,5. Din studiul echilibrului dintre o soluție de oxichinolat de hafniu în cloroform și o soluție apoasă de acid oxalic, s-a determinat valoarea constantei de repartiție a oxichinolatului de hafniu, egală cu $4{,}8 \cdot 10^{-19}$. S-a constatat că stabilitatea complecșilor cu acidul mandelic descrește în seria titan-zirconiu-hafniu.

Piatnițchi, I. V. și Kravcenko, T. I., Ucr. Him. J., **37**, nr. 12, dec. 1971, p. 1 273—1 277.

DIVERSE

Proprietățile explozibile ale omologilor acetilenei. În timpul proceselor de tratare termică și de electrocracare a hidrocarburilor iau naștere o serie de derivați ai acetilenei, a căror concentrație poate varia între 0,1 și 1,0%. În compoziția lor predomină metil-, vinil- și diacetilena, iar în cantități foarte mici apar divinilacetilena și alena — izomer al metilacetilenei. Compușii arătați, fiind substanțe inflamabile și explozibile, prezintă un deosebit interes cunoașterea concentrațiilor limită admisibile și a presiunilor la care se pot forma amestecuri explozibile. Se dau caracteristicile tuturor compușilor arătați și valorile limită a căror depășire este lega ă de pericolul exploziilor.

Seweryniak, M. și Slonka, T., Przem. Chem., **50**, nr. 11, noiemb. 1971, p. 702—707.

Utilizarea unor noi materiale grafitizate în construcția de aparate și mașini. În decursul ultimilor ani s-a extins producția industrială a unor noi materiale carbonice sau grafitizate, ca: fibre carbonice și grafitizate elastice, țesături din aceste fibre, materiale buretoase, grafit sticlos ș.a. Se prezintă caracteristicile noilor produse comerciale fabricate de diferite firme, procedeele utilizate pentru obținerea acestor produse și domeniile de aplicare ale acestora în construcția de mașini și aparate.

Piesele din grafit special pot rezista la condiții de exploatare deosebit de dificile, în special în domeniul temperaturilor înalte, de ordinul a 2 000—3 000°C, iar în atmosferă oxidantă— pînă la peste 400°C.

Plaskura, A., Chemik., **24**, nr. 10, oct. 1971, p. 388—391.

Procesul de deborare prin schimb ionic. Deși urme de borați sînt favorabile pentru creșterea plantelor, rezultă efecte toxice cînd nivelul acestor compuși în apele folosite depășește 1 mg B/l. Pentru deborarea apelor de irigare, tehnicile bazate pe rășini complexante pentru bor sînt adecvate. Însă folosirea unor asemenea rășini similare schimbătorilor de ioni la deborarea apelor necesită etape de regenerare extensive. Încercări pe coloană cu Amberlite XE-243, o rășină care se comportă ca un anionit slab bazic precum și ca un agent complexant pentru borați, au dovedit că se pot realiza reduceri sensibile de cheltuieli cînd se alternează forma chimică în care rășina este folosită și se reutilizează regenerantul, chiar cînd acesta este 50% saturat cu acid boric.

Roberts, R. M., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop. **10**, nr. 3, sept. 1971, p. 356—357.

Evaluarea capacității de spumare a adaosurilor pentru baie. La stabilirea unei noi băi spumante și la alegerea materiilor prime trebuie să se dea o deosebită atenție capacității de spumare, precum și înălțimii, compoziției stabilității spumei.

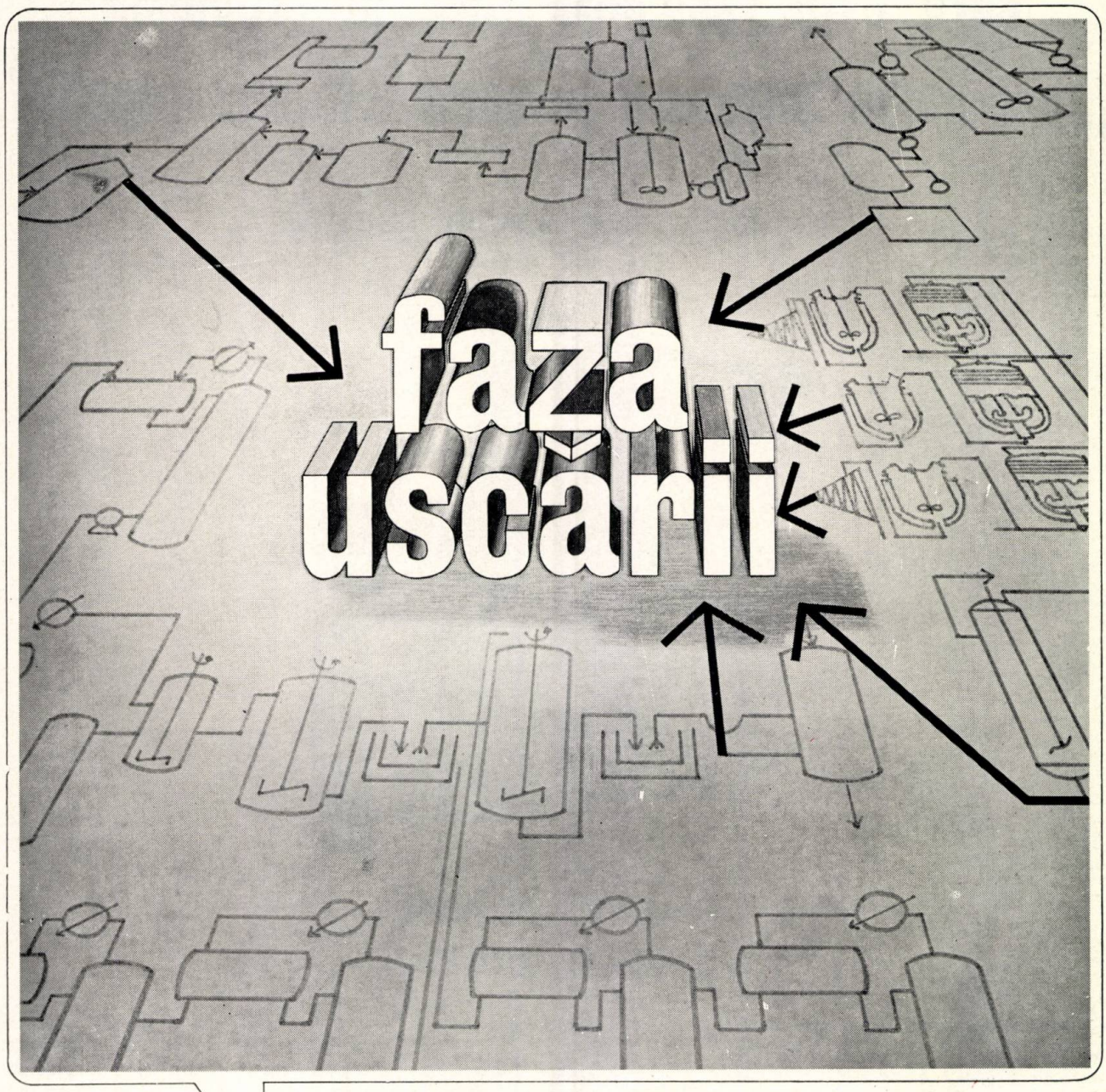
În lucrare se discută diferite metode pentru cercetarea și evaluarea capacității de spumare a produselor pentru baie și se prezintă o metodă modificată de autor care permite evaluarea în scurt timp, a înălțimii spumei unor adaosuri de baie și stabilității acestor spume față de amestecuri săpun/grăsimi.

Stephan, D., Seifen-Öle-Fette,Wachse, **97**, nr. 23, noiemb. 1971, p. 873—875.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — București din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere. Redacția: București, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice și petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16 cont 640—301—14, Banca Națională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, București. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Prețul unui exemplar: lei 8. Taxele poștale plătite în numerar pe anul 1972 conform aprobării D.P.D.P. nr. 10/9416/1971

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Șerban Vodă nr. 133—135, București

Intex 4 3404



Indepărtarea apei - a solvenților - monomerilor

dintr-un

POLIMER

în instalațiile de uscare prin pulverizare, pneumatice și de evaporare sub vid

NIRO ATOMIZER

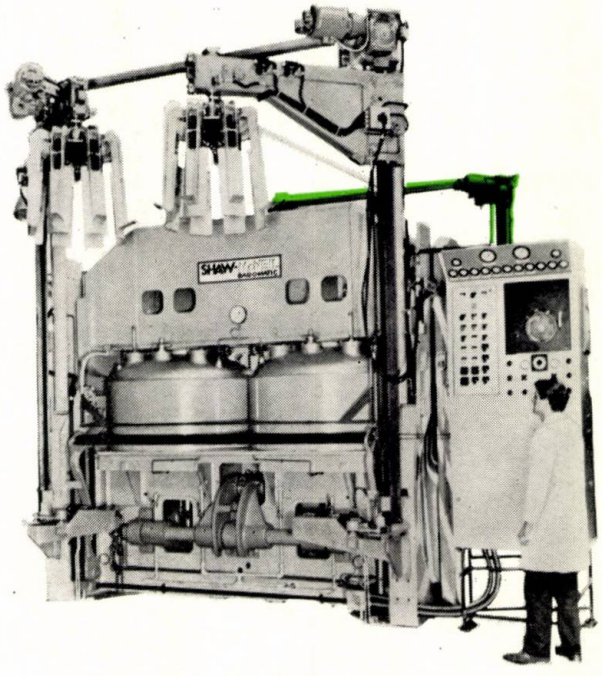
Suspended Particle Processing

Niro Atomizer Ltd. . Copenhaga . Gladsaxevej 305 . DK-2860 Soeborg . Danemarca . Tel.: (01) 691011 . Telegr.: Atomniro. Telex 15603

PUBLICOM

Care este răspunsul Dvs. la problema „mai multe anvelope produse cît mai repede"

Aceasta este soluţia noastră



SHAW—McNEIL BAG—O—MATIC

pentru anvelope radiale sau convenţionale

Consumul mondial de anvelope pentru autovehicul este în creştere, însă maşinile produse de ShawMcNeil Bag-O-Matic vă oferă posibilitatea de a face faţă acestei cerinţe. Echipamentul cuprinde o gamă de maşini complet automatizate. Încărcarea, vulcanizarea şi descărcarea se efectuează fără schimbarea componentelor şi fără operator, atît în cazul anvelopelor radiale, cît şi a celor convenţionale. Încărcătorul automat plasează cu precizie anvelopele nevulcanizate în partea de jos a tiparului. Anvelopele cu cute radiale, nu sînt slăbite pînă ce nu sînt puternic ţinute de vaporii care fasonează. Sînt evitate băşicile, rupturile excentrice şi cadrele variabile. Presele Bag-O-Matic sînt proiectate pentru o lungă durată de funcţionare şi necesită o întreţinere minimă; ungerea este reglată automat pentru fiecare rulment. Nu există nici un tip sau mărime de cauciuc care să nu poată fi prelucrată cu o presă Bag-O-Matic. Diametrul exterior al produselor variază între 203—2235 mm.

Producători în domeniul industriei de cauciuc şi de materiale plastice

MAŞINI SEPARATE, FABRICI COMPLETE ŞI PROIECTE PENTRU INDUSTRIA DE CAUCIUC ŞI DE MATERIALE PLASTICE

Îndelungata noastră experienţă în domeniul proiectării şi fabricării de utilaje pentru industriile cauciucului şi materialelor plastice ne permite să producem fabrici complete, inclusiv instalarea şi punerea în funcţiune a acestora.
Prin firma Francis Shaw se pot obţine servicii multiple în lumea întreagă.

Engineers to the rubber and plastic industries

FRANCIS SHAW

Francis Shaw & Co. Ltd.,

Biroul central de vînzări: Manchester (Anglia)
Telegrame: Calender Manchester. Tel.: 061—223 1313 (15 linii)
Telex: 667057
Birouri la Londra, Birmimgham şi Canada
Agenţi şi deţinători de licenţe în lumea întreagă

PUBLICOM

Vă invităm să vizitaţi
Expoziţia noastră specializată

DE

Aparataj pentru medicină, tehnică de laborator şi farmacie fabricat în Republica Democrată Germană

Expoziţia este deschisă în perioada 19—25 iunie 1972

LA

Sala Palatului Republicii Socialiste România—Bucureşti

ore de vizitare:

luni, marţi, vineri şi sîmbătă 8—16;
miercuri şi joi 8—19

intermed - export - import

Volkseigener Außenhandelsbetrieb der Deutschen Demokratischen Republik

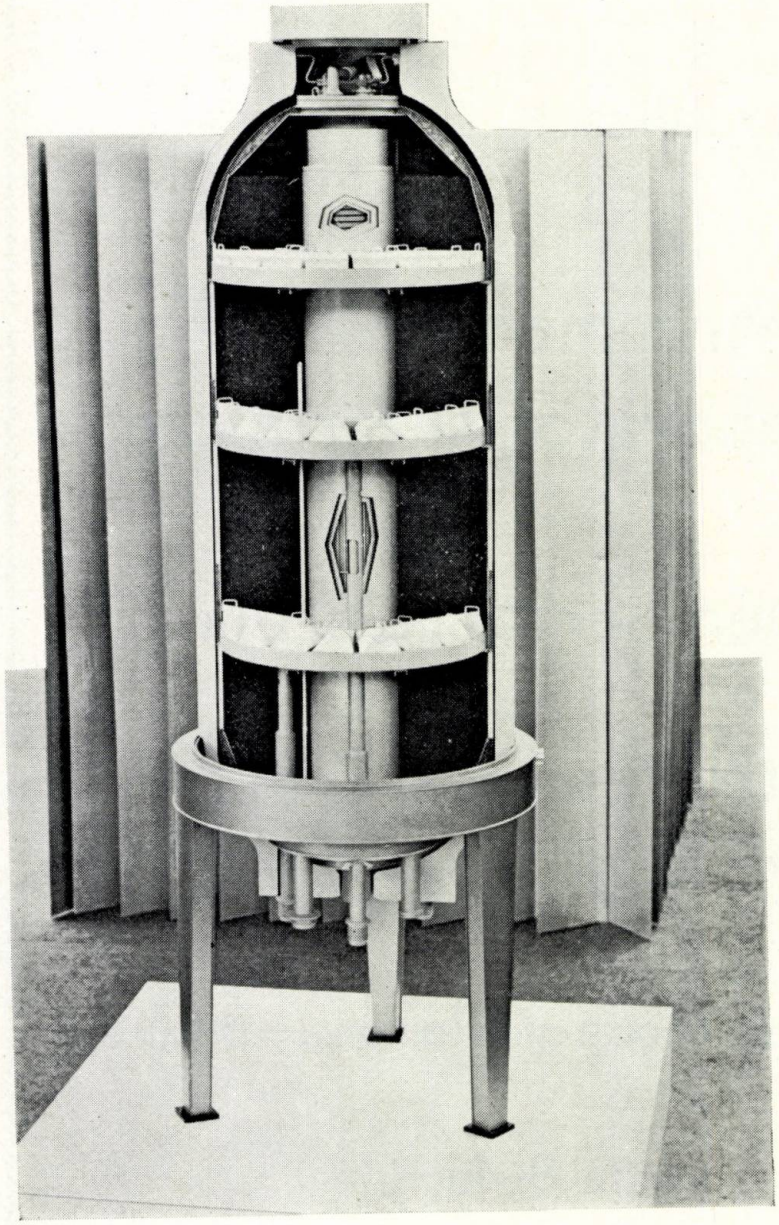
Ausrüstung und Versorgung von Gesundheits- und Bildungseinrichtungen

DDR 102 Berlin, Schicklerstraße 5/7, P.O.B. 17

Membră a Uniunii pentru mărci de fabriçă din domeniul produselor chimice şi farmaceutice e. V. Berlin

Membră a Uniunii pentru mărci de fabrică din domeniul tehnicii medicale de laborator şi de cîntărire e. V. Leipzig

PUBLICOM



REACTOR DE AMONIAC DE ÎNALTĂ PRESIUNE CU O CAPACITATE DE PRODUCȚIE DE 1000 TONE METRICE AMONIAC

KRÀLOVOPOLSKÁ · BRNO

Uzina constructoare Kràlova Pole din Brno produce instalații pentru fabricarea amoniacului. Începînd din anul 1933 această fabrică a pus la punct o serie de instalații a căror capacitate minimă este de 1 000 t metrice în 24 ore. În 1964 a început proiectarea sistematică a unor instalații de sinteză a amoniacului care urmau să atingă cele mai ridicate performanțe și cei mai înalți parametri tehnici. Prima etapă a acestei perioade se termină acum cu instalarea și punerea în funcțiune a unui reactor de amoniac cu o producție zilnică de 1 000 tone metrice amoniac, la Uzinele Chimice de la Záluzi în apropiere de Most.

Reactorul de înaltă presiune constituie aparatul principal al instalației de fabricare a amoniacului. Amoniacul se obține la o presiune înaltă (300 atmg) și o temperatură ridicată (400—550°C), din hidrogen și azot pe un catalizator de fier. Reactorul constă din două părți principale — un vas de înaltă presiune și un reactor încorporat. Corpul reactorului este un vas cilindric cu un diametru de 2 800 mm și o înălțime de 8 500 m. La capătul inferior el este închis cu un fund emisferic, în timp ce capătul superior este contractat peste o parte de tranziție emisferică formînd o gură de uzitare a agregatului, cu un diametru de 1 000 mm. Partea cilindrică propriu-zisă a reactorului este sudată din benzi cu o grosime de 190 mm. Fundul sferic inferior conține toate recordurile deschiderilor tehnolo-

gice inclusiv ramura de manipulare pentru descărcarea catalizatorului.

Partea principală a reactorului este o construcție încorporată constînd dintr-o manta cu distribuitor, secțiuni de amestecare și de răcire tip cutie, un schimbător de căldură intercalat cu o manta intermediară și un încălzitor electric de 920 kW. Mantaua cilindrică a construcției încorporate este confecționată în întregime dintr-un material rezistent la coroziune și este închisă cu două funduri. Partea superioară conține gura de vizitare a agregatului. Partea interioară este prevăzută cu o izolație de asbest. Schimbătorul de căldură tubular cu mantaua intermediară și încălzitorul cu rezistență electrică sînt amplasate în centru.

Suportul patului de catalizator constă din secțiuni de amestecare și de răcire, tip casetă. Pe cercul de distribuție și pe suport sînt dispuse cutii radiale. Gazul de răcire este introdus în fiecare cutie printr-o țeavă perforată separată. Grila de susținere se află în fundul inferior, iar conductele de alimentare și de evacuare a gazului de reacție trec prin fund. Amestecul de azot și hidrogen, parțial preîncălzit, intră în țevile schimbătorului de căldură și este încălzit de cîmpul de reacție la o temperatură de 400—420°C. Gazul curge, peste încălzitorul electric, la primul strat de catalizator. Gazul care intră în reacție în trecerea sa prin stratul de catalizator este răcit treptat, în etape, în așa fel încît să se asigure o desfășurare optimă a reacției împreună cu o creștere maximă a cantității de amoniac. După reacție, gazul are o temperatură de 560°C, conține 18—19% amoniac și este trecut, peste suprafața exterioară a schimbătorului de căldură unde este răcit pînă la 400°C, după care curge spre orificiul de evacuare al reactorului.

Reactorul de mare capacitate al uzinelor Constructoare Kràlovo Pole, oferă o serie de avantaje: Dispunerea multietajată a construcției incorporate, de diametru mare (2 800 mm), cu schimbătorul de căldură amplasat central simplifică sistemul de curgere și reduce înălțimea reactorului. Îngustarea părții superioare a corpului elimină dificultățile întîmpinate la închiderea ermetică a unui diametru mai mare la presiuni de regim înalte. Lucrările de înlocuire și de reparații efectuate asupra corpului reactorului sînt facilitate, prin dispunerea izolării pe partea interioară a mantalei construcției încorporate, prin construcția tip cutie, ușor demontabilă a etajelor inclusiv traversarea; schimbătorul de căldură amplasat central, cu încălzitorul electric, poate fi ușor demontat fără vreo manipulare a stratului de catalizator. Aceasta permite demontarea aproape în întregime a construcției încorporate sau înlocuirea ușoară a părților deteriorate.

Etajele tip cutie, cu trecere liberă, permit introducerea catalizatorului fără operații în interiorul reactorului. Secțiunea transversală largă de trecere prin stratul de catalizator, reduce căderea de presiune la minimum, ceea ce face posibilă mărirea capacității reactorului la 1 500 tone metrice amoniac pe zi, prin simpla modificare a lungimii sale cu circa 2 000 mm.

Înălțimea mică a reactorului (10,8 m) reduce în mod considerabil cerințele de platformă și construcții. Pentru lucrările de asamblare și demontare se poate folosi o macara montată pe un tractor, datorită înălțimii și greutății mici a construcției încorporate (maximum 8 tone matrice). Grație greutății sale relativ reduse, reactorul poate fi transportat cu trenul și la șantiere de construcție mai îndepărtate. Utilajul este protejat prin brevete atît în Cehoslovacia, cît și în străinătate. Numeroase întreprinderi din țările socialiste și din țările capitaliste au manifestat mult interes în privința livrării reactorului sau a obținerii unei licențe pentru fabricarea sa.

Anul trecut a fost semnat, la cel de a 13-lea Tîrg Industrial Internațional de la Brno, un contract între reprezentanții întreprinderilor Technoexport, Praga și Techmashimport, Moscova, privind livrarea a șapte instalații pentru fabricarea amoniacului. Reactorul de amoniac de înaltă presiune, constituie aparatul principal al instalațiilor de fabricare a amoniacului.

VĂ INVITĂM CORDIAL SĂ NE VIZITAȚI LA PAVILIONUL CEHOSLOVAC, SALA B, EXPOZIȚIA DE UTILAJE INDUSTRIALE PENTRU PETROL, CHIMIE, MATERIALE PLASTICE ȘI CAUCIUC: BUCUREȘTI 3—12 MAI 1972

Technoexport

FOREIGN TRADE COMPANY LIMITED,
VÁCLAVSHE NÀM. 56. PRAHA 1,
CEHOSLOVACIA

UZINA DE SUPERFOSFATI SI ACID SULFURIC

USAS

NAVODARI

Produce:

PENTRU INDUSTRIE

Acid sulfuric tehnic
Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)
Acid sulfuric reactiv
Nămol selenios
Cenuşi de pirită cu 52% Fe
Acid fosforic
Acid fluosilicic
Criolit
Fluorură de sodiu
Fluorură de aluminiu tehnică
Fluorotitanat de potasiu
Bioxid de siliciu coloidal
Bioxid de zirconiu
Utilaj chimic

PENTRU AGRICULTURĂ

Superfosfat concentrat granulat
42—47% P_2O_5
Superfosfat simplu pulbere
18—20% P_2O_5
Superfosfat simplu granulat
18—20% P_2O_5
Superkalin
Fosfokalin
Fluosil
Fosfat furajer

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE — BUCUREŞTI

COMBINATUL DE INGRASAMINTE CHIMICE

TURNU MAGURELE

PRODUCE ȘI LIVREAZĂ:

UREE GRANULATĂ

- Conținut în azot de 46% și conținut în biuret de max. 1%
- Ureea granulată se livrează în saci de polietilenă de 50 kg.

TREI TIPURI DE ÎNGRĂȘĂMINTE COMPUSE GRANULATE:

I: 16—48—0 (16% N; 48% P_2O_5 0% K_2O)
II: 23—23—0 (23% N; 23% P_2O_5; 0% K_2O)
III: 13—26—13 (13% N; 26% P_2O_5; 13% K_2O)

ACID SULFURIC TEHNIC CU CONCENTRAȚIA 95,5—98,5%
ÎNGRĂȘĂMINTE AGRICOLE COMPUSE GRANULATE N.P.K.
FLUOROSILICAT DE SODIU

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE BUCUREȘTI

COMBINATUL CHIMIC CRAIOVA

produce:

OXIGEN TEHNIC:

tip 99 min. 99 % vol. oxigen
tip 98 min. 98 % vol. oxigen
tip 97 min. 97 % vol. oxigen

AZOT COMPRIMAT:

calitatea I — min. 99,8 % vol. azot
calitatea II — min. 97,5 % vol. azot

AZOTAT DE AMONIU:

îngrăşământ agricol granulat, conţinut
în azot: min. 34,5 %
umiditate max. 1 %

AMONIAC TEHNIC:

calitatea I — min. 99,8 % amoniac
calitatea II — min. 99,6 % amoniac

UREE GRANULATĂ ÎNGRĂŞĂMÂNT:

tip I — min. 46,2 % azot

UREE FURAJERĂ:

tip II — min. 46 % azot

UREE TEHNICĂ:

tip III — min. 46,2 % azot

NITROCALCAR 28 % azot

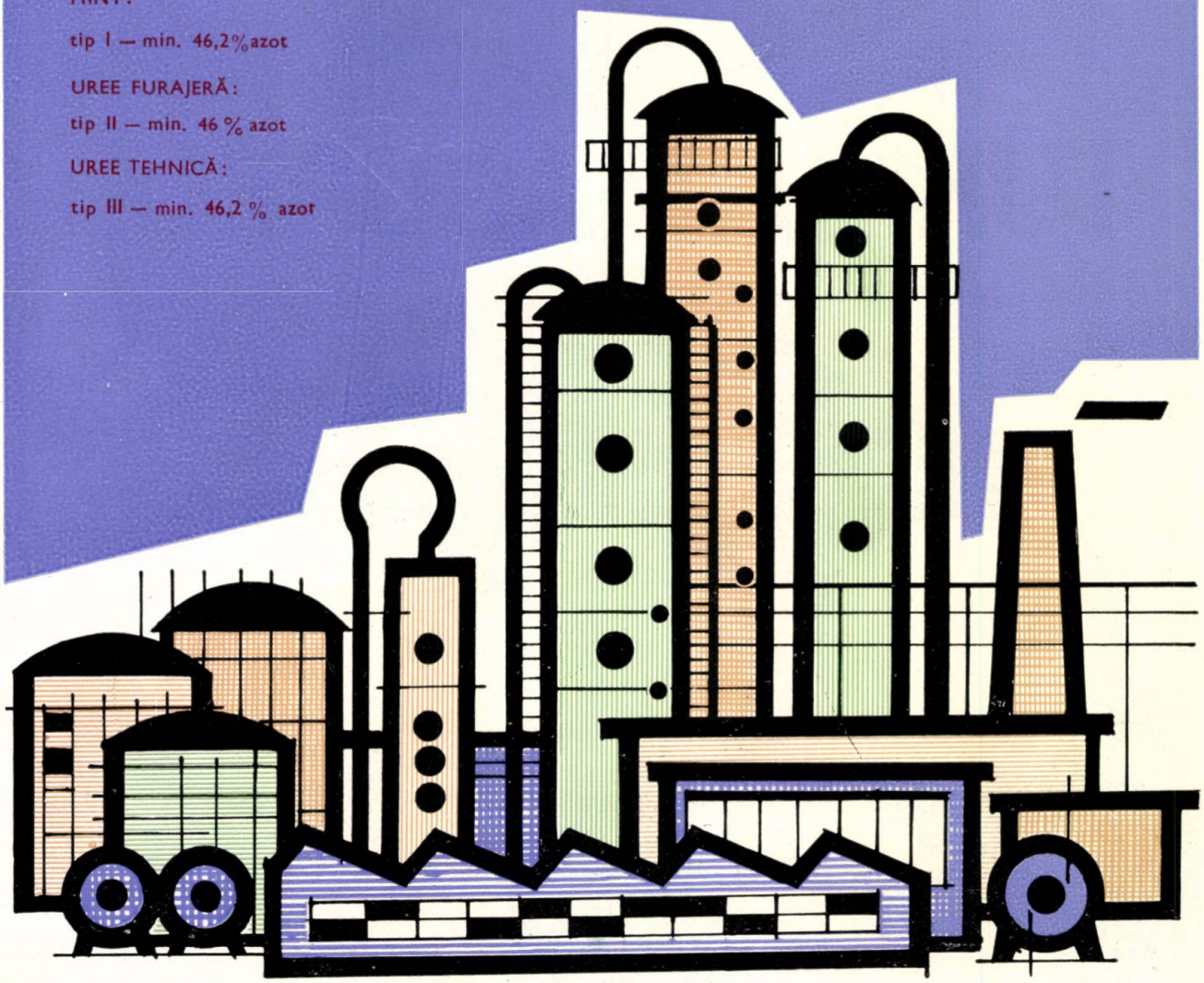
CATALIZATOR pentru sinteza amoniacului pe bază de fier cu adaosuri de promotori: Al_2O_3, K_2O, CaO şi SiO_2

CATALIZATOR pentru conversia oxidului de carbon pe bază de fier promotat cu oxid de crom

CATALIZATOR pentru conversia metanului pe bază de nichel pe suport de alumină

CATALIZATOR DE ZINC pe cărbune activ pentru sinteza acetatului de vinil

BUTANOL min 95 %
ACID ACETIC 98,5 %
POLIACETAT DE VINIL
ACID NICOTINIC ZOOTEHNIC ŞI FARMACEUTIC



CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE — BUCUREŞTI

I.S.C.E. PETROLEXPORT

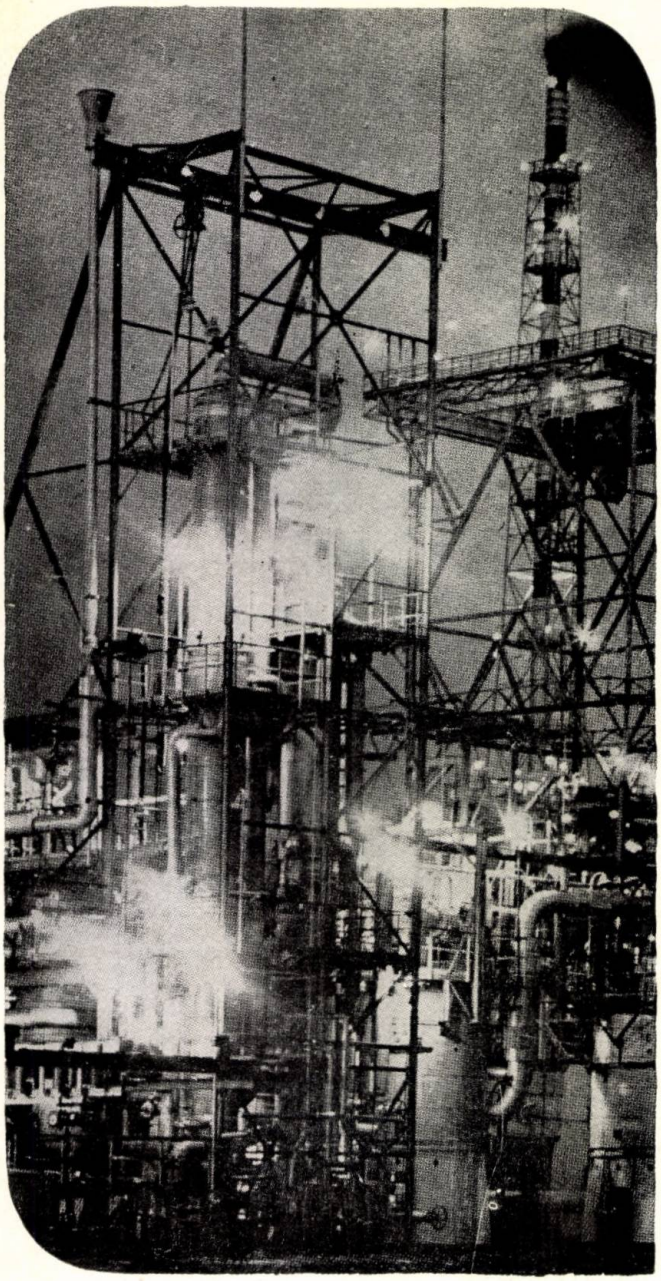
CENTRALA INDUSTRIALĂ
PENTRU PRELUCRAREA ȚIȚEIULUI

Ploiești, Str. Diligenței nr. 18
Telex: 019—275 Telefon: 10 500

BUCUREȘTI
Bd. Gh. Gheorghiu Dej nr. 20
Telex: 011—266
011—519

LIVREAZĂ LA EXPORT:

- TOATĂ GAMA DE PRODUSE PETROLIERE
- GAZE LICHEFIATE
- SOLVENȚI
- CARBURANȚI
- COMBUSTIBILI
- LUBRIFIANȚI PENTRU MOTOARE
- UNSORI CONSISTENTE
- ȘI PRODUSE SPECIALE PENTRU COSMETICĂ



COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CU

Str. Gh. Doja nr. 300. Telefon : 5614—5620
Adresa telegrafică: AZOMUREȘ Telex: 035—246

Produce și livrează :

Azotat de amoniu îngrășământ neaglomerabil cu un conținut de azot total min. 33,5%

AMONIAC TEHNIC
OXIGEN TEHNIC

AZOT

T G. M U R E Ș

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE — BUCUREȘTI

GRUPUL INDUSTRIAL DE PETROCHIMIE
BORZEȘTI

Pune la dispoziția firmelor interesate

MONOMETILAMINA

DIETILAMINA

TRIETILAMINA

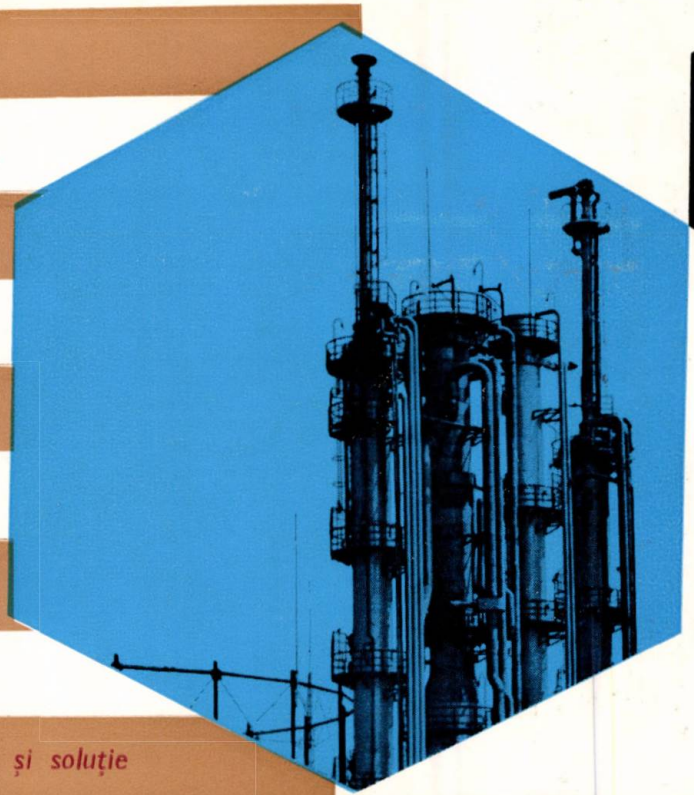
IZOPROPILAMINA

MONOMETILAMINA

DIMETILAMINA

TRIMETILAMINA

sub formă anhidră și soluție



ALCHILAMINE

Cererile dvs. de ofertă ca și orice detalii necesare informării dvs., vă rugăm a le adresa reprezentanților noștri pentru străinătate, din:

ROMÂNIA: « CHIMIMPORT » — Întreprindere de Stat pentru Comerțul Exterior — București — 10, Bd. Republicii — Telefon 16.45.80, Telex: 184—185

ANGLIA: ARCODE Ltd. — London E.C. 3 Plantation House — Mincing Lane Telefon — 01 — 62370774 Telegrama — Tenchim London E.c. 3 Telex — 883476

FRANȚA: DECOFRA — 22 Rue d'Agnesseau Paris 8e Telex — 28598 Decochim Telefon — 2652627 — 2652720

ITALIA: ROMITAL S.r.l. — 20032 CORMANO — MILANO Via Dei Giovi, 6 Telex — 31451 Telefon — 9295221 — 9295331

R.F. a GERMANIEI: CONTI — CHEMIE — G.m.b.H. Zürich Haus am Opernaplatz Frankfurt/Main Telex — 414846 Telefon 723454

precum și tuturor secțiunilor economice ale ambasadei ROMANIEI din țara dvs. sau direct la G.I.P. BORZEȘTI-DIRECȚIA COMERCIALĂ

cu utilizări în cele mai diverse domenii

- fabricarea insecticidelor și insectofungicidelor (Sevin, Vapam, Macarbam, Ziram, Tiram, Monouram, Schradon, Dimefox, Simazin etc).
- fabricarea solvenților (N-metil — 2 — pirolidonă, mono- și dimetilformamidă, dimetilacetilamidă etc.);
- intermediari la fabricarea medicamentelor (Meperidonă, analgezice, fabricarea cofeinei, clorură de colină etc.);
- fabricarea detergenților anionici și schimbătorilor de ioni;
- agenți emulgatori;
- fabricarea coloranților (intermediari de alizarină, acid « METIL G »);
- polimeri și catalizatori de polimerizare, fibre chimice etc.;
- substanțe fotografice;
- acceleratori de vulcanizare din seria ditiocarbamaților;
- fabricarea sărurilor de amoniu cuaternare;
- inhibitori de coroziune etc.;

Transportul se execută atît cu cisternele vînzătorului, cît și cu mijloacele de transport puse la dispoziție de către cumpărător.

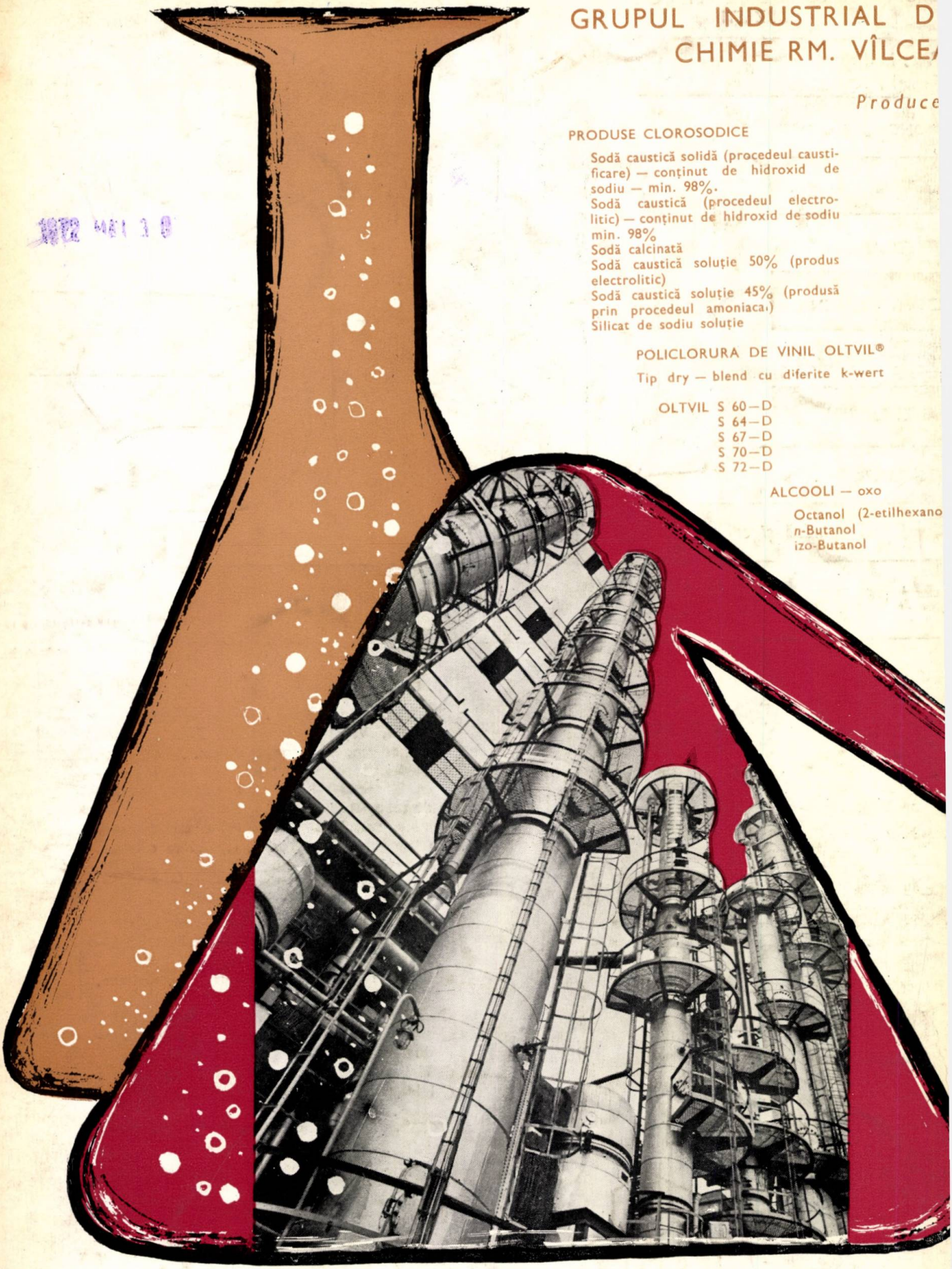
BORZESTI

Municipiul Gheorghe Gheorghiu-Dej — Jud. Bacău — Romania
Telex 021518 • Telefon 1400; 1401

GRUPUL INDUSTRIAL D
CHIMIE RM. VÎLCE

Produce

1982 MAI 18



PRODUSE CLOROSODICE

Sodă caustică solidă (procedeul caustificare) — conținut de hidroxid de sodiu — min. 98%.
Sodă caustică (procedeul electrolitic) — conținut de hidroxid de sodiu min. 98%
Sodă calcinată
Sodă caustică soluție 50% (produs electrolitic)
Sodă caustică soluție 45% (produsă prin procedeul amoniacal)
Silicat de sodiu soluție

POLICLORURA DE VINIL OLTVIL®

Tip dry — blend cu diferite k-wert

OLTVIL S 60—D
S 64—D
S 67—D
S 70—D
S 72—D

ALCOOLI — oxo

Octanol (2-etilhexano
n-Butanol
izo-Butanol

PRODUCĂTOR :

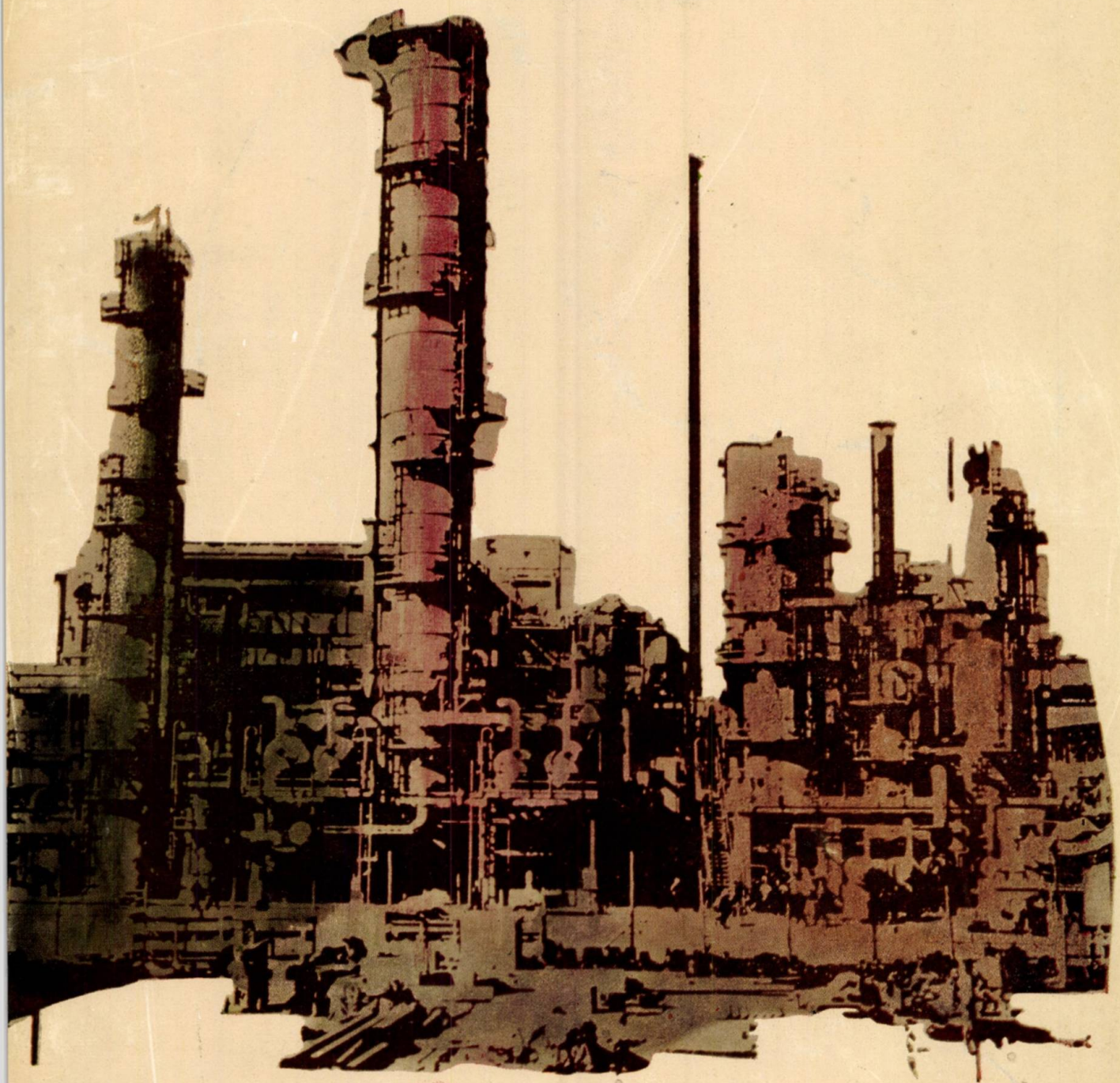
Grupul Industrial de Chimie — Rm. Vîlcea
Rm. Vîlcea — Jud. Vîlcea
Tel.: 16 100 ◇ Telex: 018416

EXPORTATOR :

CHIMIMPORT—BUCUREȘTI
Bd. Republicii nr. 10
Telef. 16.06.36 ◇ Telex: 184—1

E1H46

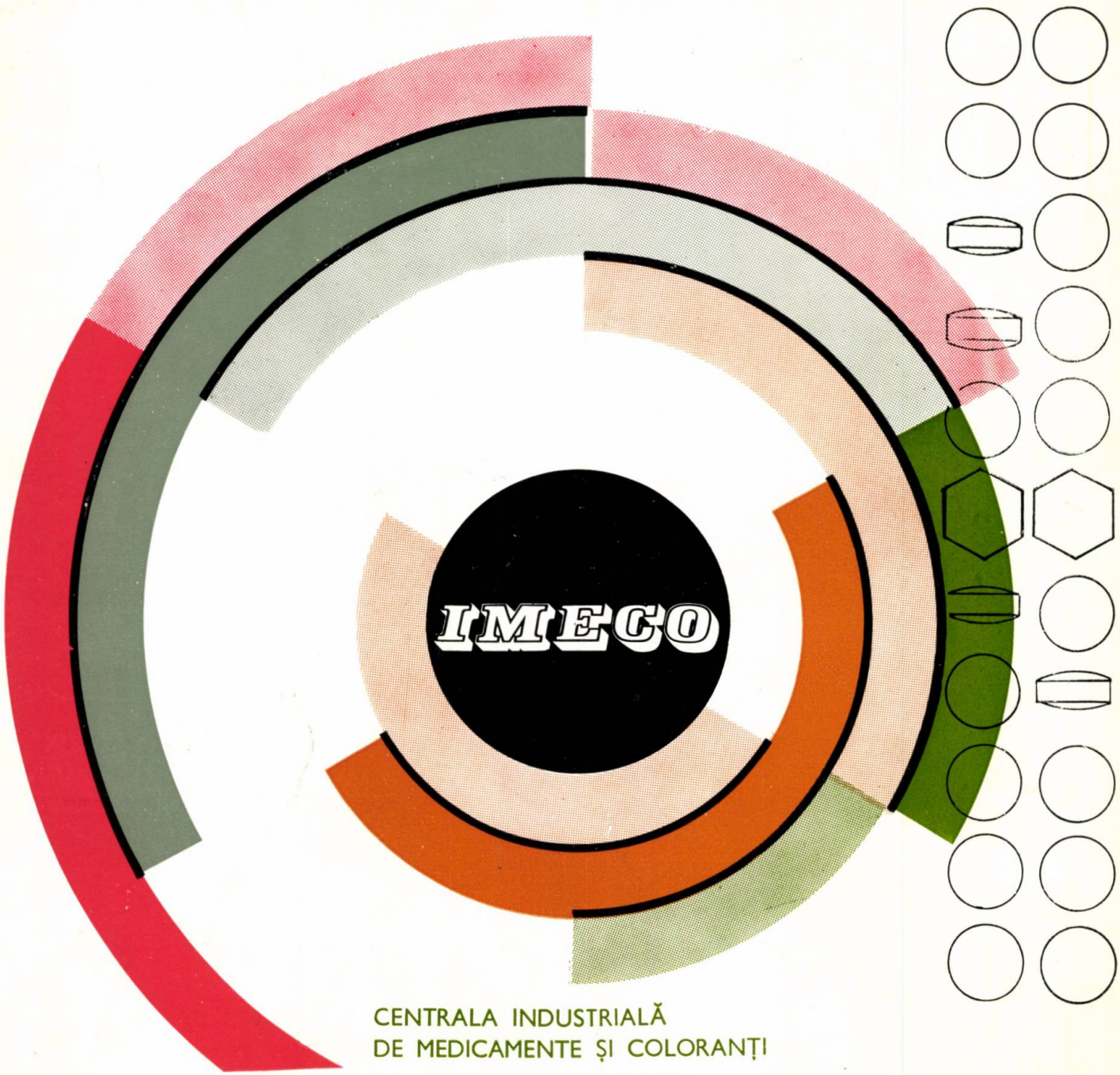
REVISTA DE CHIMIE



5

VOL. 23 p. 261—324 • BUCUREȘTI—ROMÂNIA

MAI 1972



CENTRALA INDUSTRIALĂ
DE MEDICAMENTE ȘI COLORANȚI

IMECO

BUCUREȘTI — ROMÂNIA
Bd. Ion Șulea Nr. 246 — Sector 4; Telefon: 12 01 72
Telex: 01 14 48

EXPORT

- Medicamente
- Coloranți
- Reactivi
- Substanțe chimico-farmaceutice
- Cosmetice

IMPORT

- Substanțe farmaceutice
- Intermediari pentru fabricarea coloranților
- Uleiuri eterice pentru fabricarea cosmeticelor

Nr. 5
MAI
VOL. 23
1 9 7 2

MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS OSZTÁLY 1985

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Cuprins

★ ★ ★ 261—262 Expoziția internațională de echipament industrial pentru petrol, chimie, mase plastice și cauciuc

I. BRAȘOVEANU, V. IOVIȚĂ și C. IOVIȚĂ 263—264 Influența dimensiunii medii a cristalitelor asupra activității catalizatorului pentru conversia oxidului de carbon

S. ROSENBERG 265—267 Contribuții la modul de apreciere a capacității de difuziune a coloranților reactivi

L. M. BĂLOIU 269—270 Aparat simplu pentru determinarea conductibilității apei distilate

ST. TEODORESCU și H. BODNĂRESCU 271—280 Contribuții la analiza geometriei suprafeței de schimb de căldură în cazul aparatelor de schimb de căldură de tip spiroidal

A. CUTCUTACHE 281—287 Determinarea regimului optim de temperaturi ale fluxurilor termice dintr-o instalație petrochimică prin programare dinamică

I. IBĂNESCU și R. Z. TUDOSE 289—297 Procese de transfer în filme subțiri. II. Transfer de masă

V. GH. VODĂ 299—300 Aplicații în chimie ale testului Lord

V. PANY 301—303 Incendiu pe un vas care transporta azotat de amoniu

T. SMIGELSCHI și GH. STAN 304—307 Cercetări privind influența unor factori asupra capacității de protecție a sorbenților destinați echipării dispozitivelor respiratorii

E. LUDOȘAN 308—310 Metodă de denocivizare a echipamentului de protecție utilizat la combaterea dăunătorilor din agricultură

COMITETUL DE REDACȚIE
AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. I. Moldovan, redactor responsabil, ing. Edith Beral, prof. dr. docent ing. E. Bratu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. A. Constantinescu, dr. ing. F. Cuiban, ing. A. Diaconescu, acad. prof. dr. C. Drăgulescu, dr. ing. D. Goidea, ing. G. Manolescu, prof. dr. docent I. V. Nicolescu, ing. P Olteanu, ing. B. Roșca, prof. dr. docent ing. G. C. Suciu, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. I. Velea, prof. dr. docent ing. M. Zapan

Redactor
ing. Nelia Mihăilă

AM REȚINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ

311—318

DOCUMENTARE

319—324

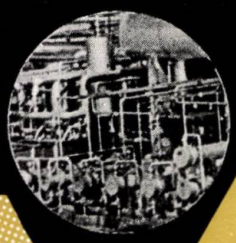
ȘTIRI DIN ÎNTREPRINDERILE INDUSTRIEI CHIMICE

288

RECENZII

287, 298, 300

chimimport



CHIMIMPORT
BUCAREST
ROUMANIE

exporte une gamme etendue de produits chimiques de base et intermediaires

CITONS EN PARTICULIER

SUBSTANCES INORGANIQUES

CARBURE DE CALCIUM
BICARBONATE DE SOUDE
CHLORURE DE CALCIUM
CHLORURE DE CHAUX
GEL DE SILICE
BICHROMATE DE SOUDE
CHLORURE D'ALUMINIUM ANHYDRE
SULFATE D'ALUMINIUM
OXYDE DE MAGNESIUM
CARBONATE DE MAGNESIUM
CHLORE LIQUÉFIÉ

SOLVANTS ET INTERMÉDIAIRES ORGANIQUES

ISOBUTANOL
OCTANOL (2-ETHYLE-HEXANOL)
ACETONE
PERCHLORÉTHYLÉNE
TÉTRACHLORURE DE CARBONE
TRICHLORETHYLÈNE
CHLORURE DE METHYLÈNE
PHÉNOL
ANHYDRIDE PHTALIQUE
ANHYDRIDE MALÉIQUE

CAOUTCHOUC SYNTHETIQUE

Caoutchouc Butadiène-Styrène
Types: 1500, 1502, 1712

MATIÈRES PLASTIQUES

CHLORURE DE POLYVINYLE

(Diverse types de suspension et d'émulsion)
POLYETHYLÈNE DE HAUTE PRESSION
POLYSTYRÈNE (types d'usage général et antichoc)

ACIDES ORGANIQUES

ACIDE FORMIQUES,
ACIDE OXALIQUE

ALKYLAMINES

MONOMÉTHYLAMINE
DIMÉTHYLAMINE
TRIMÉTHYLAMINE
MONOÉTHYLAMINE
DIÉTHYLAMINE
TRIÉTHYLAMINE
ISOPROPYLAMINE

NOIR DE CARBONE

Types:

CARBOMET S (MPC)
CARBODIS 50 (FEF)
FURNAL R 300 (SRF-1)
REBONEX-I (ISAF)
REBONEX-IH (ISAF-HS)
REBONEX-H (HAF)
REBONEX-HS (HAF-HS)

Nous vous prions de nous adresser des demandes aussi pour d'autres produits chimiques

CHIMIMPORT
BUCAREST ROUMANIE
10 Bd. Republicii, boite postale 525
Téléphone: 16.06.36
Telex: 011—184 et 011—185
Télégrammes:
CHIMIMPORT BUCAREST

CONTENTS

Editorial 261

I. BRAŞOVEANU, V. IOVIŢĂ, C. IOVIŢĂ

The Influence of the Average Dimension of the Crystallites on the Activity of the Catalyst for the Conversion of the Carbon Oxide 263

S. ROSENBERG

Contributions to the Way of Appreciating the Diffusion Capacity of Reactive Dyes 265

L. M. BĂLOIU

A Simple Apparatus for Determining the Conductivity of Distilled Water .. 269

ST. TEODORESCU, H. BODNĂRESCU

Contributions to the Heat Exchange Surface Geometry in the Case of Spiroidal-Type Heat Exchange Apparatus 271

A. CUTCUTACHE

Determining the Optimum Temperature Regime of Thermic Flows in a Petrochemical Plant by Dynamic Programming 281

I. IBĂNESCU, R.Z. TUDOSE

Thin-Film Transfer Processes. II. Mass Transfer 289

V. GH. VODĂ

Lord's Test Applications in Chemistry 299

V. PANY

Fire on a Ship Transporting Ammonium Nitrate..... 301

T. SMIGELSCHI, GH. STAN

Research Concerning the Influence of Some Factors on the Protection Capacity of Sorbents Intended for the Equipment of Respiratory Devices 304

E. LUDOŞAN

Methods of Rendering Innocuous the Protection Equipment Used for Pest Control in Agriculture 308

I. Braşoveanu, V. Ioviţă, C. Ioviţă: **The Influence of the Average Dimension of the Crystallites on the Activity of the Catalyst for the Conversion of the Carbon Oxide**

The paper presents the studies carried out by the authors in order to render obvious the correlation between the activity of the catalyst and the average size of the crystallites, for the conversion at high temperature of the carbon oxide on the catalytic system $Fe_3O_4 - Cr_2O_3$.

Rev. Chim. 23, 1972, nr. 5 p. 263
D.C. 66.097.3:661.993

L. M. Băloiu: **A Simple Aparatus for Determining the Conductivity of Distilled Water**

The paper presents the electronic scheme of a conductometer that can be built by local means, which serves to determine the conductivity of water in order to control the quality of distilled and deionised water.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 5, p. 269
D.C. 537.311:546.212.

A. Cutcutache: **Determining the Optimum Temperature Regime of Thermic Flows in a Petrochemical Plant by Dynamic Programming**

The paper analyses the possibility of establishing the temperature regime of thermic flows in a petrochemical plant, this being considered a criterion for ensuring an optimum dimensioning from the economic viewpoint of the main equipments.
By presenting a simplified mathematical model, the author points out the way of tackling such a problem, the main elements involved and the difficulties met with.
A numerical example relating to an existing installation allows to render obvious the advantages and the necessity of the application of such a mathematical model in the conception activity.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 5, p. 281
D.C. 665.65.09:621—503.55

I. Ibănescu, R. Z. Tudose: **Thin-Film Transfer Processes'. II. Mass Transfer**

The paper analyses the mass transfer solid-liquid, gas-liquid, the influence of different factors, the mass transfer on surfaces with discontinuities and aspects of process intensification.
Some recent research concerning the main problems of mass transfer are emphasized, the hypotheses and conclusions regarding the mechanism of the process are critically discussed and some generalizing conclusions are drawn. As concerns the surfactants, a new interpretation has been suggested relating to the way of varying of the mass transfer coefficient.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 5, p. 289
D.C. 66.015.23

V. Pany: **Fire on a Ship Transporting Ammonium Nitrate**

The fires and explosions that took place on ships transporting ammonium nitrate are briefly reviewed. Some aspects are then presented concerning the behaviour of ammonium nitrate to open fire as well as some considerations regarding the role of the ,,critical conditions and parameters'' in the transforming of the thermic decomposition of ammonium nitrate into an explosive decomposition during a fire, Some recommendations are made in conclusion in order to eliminate or reduce to a minimum the risks in the above mentioned cases.

Rev. Chimie **23**, 1972, nr. 5, p. 301
D.C. 661.525:614.842

T. Smigelschi, Gh. Stan: **Research Concerning the Influence of Some Factors on the Protection Capacity of Sorbents Intended for the Equipment of Respiratory Devices**

The paper contains an experimental study concerning the protective capacity of some indigenous coals against three types of toxic substances frequently used in industry.
The first part of the paper points out the main factors that influence the protection capacity of a filter as well as the interdependence of these factors.
In the experimental part, some considerations are made concerning the variation mode of the protection time with the height of the sorbent layer, the speed of the gas current and the granulation of the sorbent.
It results from the theoretical and experimental material presented that the dimensioning of a filtering element can only be done on the basis of an experimental study like the one presented in this paper.

Rev. Chim. 23, 1972, nr. 5, p. 304
D.C. 614.472.

СОДЕРЖАНИЕ

Передовая статья **261**

И. БРАШОВЯНУ, В.ИОВИЦЭ, К. ИОВИЦЭ

Влияние среднего размера кристаллитов на работу катализатора для конверсии окиси углерода **263**

С. РОЗЕНБЕРГ

К вопросу способа оценки диффузионной способности реактивных красителей **265**

Л.М. БЭЛОЮ

Простой аппарат для определения проводимости дистиллированной воды **269**

ШТ. ТЕОДОРЕСКУ, Х. БОДНЭРЕСКУ

К вопросу геометрического анализа теплообменной поверхности в случае теплообменных аппаратов специального типа **271**

А. КУТКУТАКЕ

Определение оптимального режима температур термических потоков в нефтехимической установке путем динамического программирования **281**

И. ИБЭНЕСКУ, Р.З. ТУДОСЕ

Процессы передачи на тонких пленках. II. Массопередача **289**

З.Г. ВОДЭ

Применение в химии теста Лорд **299**

В. ПАНИ

Пожар на судне которое перевозит азотат аммония **301**

Т. СМИДЖЕЛСКИ, Г. СТАН

Исследования относительно влияния некоторых факторов на защитную способность сорбентов предназначенных для оснащения дыхательных аппаратов..... **304**

Е. ЛУДОШАН

Методы по обезвреживанию защитной экипировки применяемой при борьбе с вредителями в сельском хозяйстве **308**

И. Брашовяну, В. Иовицэ, К. Иовицэ: **Влияние среднего размера кристаллитов на работу катализатора для конверсии окиси углерода**

В работе приводятся изучения предпринтые авторами с целью выявить корреляцию между действием катализатора и средним размером кристаллитов, для конкверсии при высокой температуре окиси углерода на каталитической системе Fe_3O_4—C_2O_3

Rev. de Chimie **23**, 1972, nr. 5, p. 263
Д. К. 66.097.3:661.993

Л. М.: Бэлою: **Простой аппарат для определения проводимости дистиллированной воды.**

В работе приводится электронная схема кондуктометра который можно построить путем самооснащения и который может служить для определения проводимости воды с целью контроля над качеством дистилированной и деионизированной воды.

Rev. de Chimie **23**, 1972, nr. 5, p. 269
Д. К. 537.311:546.212

А. Куткутаке: **Определение оптимального режима температур термических потоков в нефтехимической установке путем динамического программирования**

В статье рассматривается возможность установления режима температур для термических потоков в нефтехимической установке, считая его одним из критериев для решения оптимального распределения основных установок с экономической точки зрения. Представленной упрощенной математической моделью выявляют способ каким можно подойтти к такому роду проблемы, основные элементы которой необходимо учитывать, а также и встречаемые трудности. Числовой пример по имеющейся установке позволяет выявзить преимушества и необходимость применения такого рода математической модели в творческой работе.

Rev. de Chimie **23**, 1972, nr. 5, p. 281
Д. К. 665.65.09: 621—503.55

И. Ибэнеску, Р. З. Тудосе: **Процессы передачи на тонких пленках. II Массопередача.**

В работе анализируется твердо-жидкостная и газо-жидкостная массопередача, влияние различных факторов, массопередача на поверхности с разрывами и аспекты интенсификации процесса. Указывается на недавние исследования по основным вопросам передачи масс, обсуждаются критически гипотезы и выводы относительно механизма процесса и делаются обобщенные заключения. При влиянии поверхностных активных агентов предлагается новое толкование в отношении способа изменения коэффициента передачи масс.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 5, p. 289
Д. К. 66.015.23

В. Пани: **Пожар на судне которое перевозило азотат аммония.**

После краткого обозрения пожаров и взрывов которые произошли на суднах перевозящих азотат аммония, приводятся некоторые аспекты по поведению азотата аммония при открытом огне и соображения автора относительно роли «условий и критических параметров» при превращении термического разложения азотата аммония в взрывчатое разложение при пожаре. В конце даются рекомендации в виду устранения или снижения до минимума риска пожара в вышеупомянутых случаях.

Rev. de Chimie **23**, 1972, nr. 5, p. 301
Д. К. 661.525:614.842

Т. Смиджелски, Г. Стан: **Исследования относительно влияния некоторых факторов на защитную способность сорбентов предназначенных для оснащения дыхательных аппаратов.**

Работа представляе собой опытное изучение по защитной способности некоторых отечественных углей, по сравнению с тремя типами ядовитых веществ часто применяемых в промышленности. В первой части работы указываются основные факторы которые влияют на защитную способность фильтров, а также взаимодействие между этими факторами. В опытной части изучается способ изменения продолжиельности защиты в зависимости от высоты впитывающего слоя, скорость газового потока и грануляция сорбента. Из приведенного теоретического и опытного материалов следует что размеры фильтрирующего элемента можно составить только на основании опытного изучения такого типа который приводится в настоящей работе

Rev. de Chimie **23**, 1972, nr. 5, p. 304
Д. К. 614.472

INHALT

Leitartikel **261**

I. BRAŞOVEANU, V. IOVIŢĂ, C. IOVIŢĂ

Einfluss der durchschnittlichen Grösse der Kristalle auf die Tätigkeit des Katalysators für die Kohlenoxydkonversion 263

S. ROSENBERG

Beiträge zur Bewertungsweise der Streufähigkeit von Entwicklungsfarbstoffen **265**

L. M. BĂLOIU

Ein einfaches Gerät zur Bestimmung der Leitfähigkeit des destillierten Wassers **269**

ST. TEODORESCU, H. BODNĂRESCU

Beiträge zur Analyse der Geometrie einer Wärmeaustauschfläche bei Spiralwärmeaustauschern **271**

A. CUTCUTACHE

Bestimmung des optimalen Temperaturzustandes der Wärmeflüsse in einer petrochemischen Anlage durch dynamische Programmierung **281**

I. IBĂNESCU, R. Z. TUDOSE

Übertragungsprozesse in Dünnschichten (II) Massenübertragung **289**

V. GH. VODĂ

Anwendung des Lord-Testes in der Chemie **299**

V. PANY

Brand auf einem Frachter mit einer Ammoniumnitrat-Ladung **301**

T. SMIGELSCHI, GH. STAN

Untersuchungen in bezug auf den Einfluss einiger Faktoren auf die Schutzfähigkeit der Saugfilter für die Ausrüstung der Atemgeräte **304**

E. LUDOŞAN

Entgiftungsmethoden der Schutzkleidung bei der Schädlingsbekämpfung in der Landwirtschaft **308**

I. Braşoveanu, V. Ioviţă, C. Ioviţă: **Einfluss der durchschnittlichen Grösse der Kristalle auf die Tätigkeit des Katalysators für die Kohlenoxydkonversion**

Die Verfasser unternahmen eine Reihe von Untersuchungen um eine Korrelation zwischen der Tätigkeit des Katalysators und der durchschnittlichen Grösse der Kristalle herzustellen. Es handelt sich um Katalysatoren für die Konversion des Kohlenoxyds bei hoher Temperatur auf dem katalytischen System $Fe_3O_4 - Cr_2O_3$.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 5, p. 263
D.K. 66.097.3:661.993.

L. M. Băloiu: **Ein einfaches Gerät zur Bestimmung der Leitfähigkeit des destillierten Wassers**

Es wird die elektronische Schaltung eines Leitfähigkeitsmessers dargelegt, der im Zuge der Selbstausstattung gebaut werden kann, und der zur Bestimmung der Leitfähigkeit des Wassers bei der Qualitätskontrolle des destillierten und entionisierten Wassers dient.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 5, p. 269
D.K. 537.311:546.212.

A. Cutcutache: **Bestimmung des optimalen Temperaturzustandes der Wärmeflüsse in einer petrochemischen Anlage durch dynamische Programmierung**

Der Verfasser analysiert die Möglichkeit einer Festlegung des Temperaturzustandes der Wärmeflüsse in einer petrochemischen Anlage, als ein Kriterium für die Gewährleistung einer optimalen Bemassung der wichtigsten Anlagen vom Standpunkt ihrer Wirtschaftlichkeit.
Mit Hilfe eines vereinfachten mathematischen Modells werden die Behandlungsweise eines solchen Problems, die Hauptelemente, die dabei eintreten und die anzutreffenden Schwierigkeiten dargelegt. Das nummerische Beispiel einer bestehenden Anlage veranschaulicht die Vorteile und unterstreicht die Notwendigkeit der Anwendung eines solchen mathematischen Modells in der Entwicklungstätigkeit

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 5, p. 281
D.K. 665.65.09:621–503.55.

I. Ibănescu, R. Z. Tudose: **Übertragungsprozesse in dünnschichten. II. Massenübertragung**

Die Verfasser analysieren die Massenübertragung Fest-Flüssig, Gas-Flüssig, den Einfluss verschiedener Faktoren, die Massenübertragung auf diskontinuierlichen Flächen und Aspekte der Prozessintensifikation.
Die jüngsten Forschungen in bezug auf die Hauptprobleme der Massenübetragung werden dargelegt, verschiedene Hypothesen und Schlussfolgerungen über den Ablauf des Prozesses kritisch erörtert und einige allgemeine Schlüsse gezogen. Was den Einfluss der aktiven Oberflächenagentien betrifft wurde eine neue Auswertung in bezug auf die Veränderung des Massenübetragungs-Koeffizienten vorgeschlagen.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 5, p. 289
D.K. 66.015.23

V. Pany: **Brand auf einem Frachter mit einer Ammoniumnitrat-Ladung**

Nach einem kurzen Überblick über Brände und Explosionen auf Schiffen, die Ammoniumnitrat geladen hatten, werden einige Aspekte in bezug auf das Verhalten des Ammoniumnitrats bei offenem Feuer erörtert. Der Verfasser erläutert die Rolle der „Bedingungen und der kritischen Parameter" der Verwandlung der Wärmezersetzung des Ammoniumnitrats in eine explosive Zersetzung, im Falle eines Brandes.
Abschliessend werden Empfehlungen im Hinblick auf die Vermeidung oder höchstmögliche Herabsetzung dieser Gefahr gemacht.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 5, p. 301
D.K. 661.525:614.842

T. Smigelschi, Gh. Stan: **Untersuchungen in bezug auf den Einfluss einiger Faktoren auf die Schutzfähigkeit der Saugfilter für die Ausrüstung der Atemgeräte**

Es handelt sich um eine Experimentalstudie der Schutzfähigkeit einiger einheimischen Kohlen gegenüber drei Arten giftiger Stoffe, die häufig in der Industrie verwendet werden.
Im ersten Teil der Abhandlung werden die wichtigsten Faktoren angeführt, die die Schutzfähigkeit einiger Filter beeinflussen, sowie die Wechselwirkung zwischen diesen Faktoren erörert. Im Versuchsteil wird die Veränderungsweise der Schutzdauer im Verhältnis zur Ansaugeschicht, der Geschwindigkeit der Gasströmung und der Körnung des Filterstoffes untersucht.
Aus dem dargelegten theoretischen und experimentellen Material geht hervor, dass die Bemassung eines Filterelements nur auf Grund einer Experimentalstudie, in der hier angeführten Art, vorgenommen werden kann.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 5, p. 304
D.K. 614.472.

SOMMAIRE

Editorial **261**

I. BRAŞOVEANU, V. IOVIŢĂ, C. IOVIŢĂ

L'influence de la dimension moyenne des cristallites sur l'activité du catalyseur pour la conversion de l'oxyde de carbone **263**

S. ROSENBERG

Contributions au mode d'appréciation de la capacité de diffusion des colorants réactifs **265**

L,M. BĂLOIU

Un appareil simple pour déterminer la conductibilité de l'eau distillée.... **269**

ST. TEODORESCU, H, BODNĂRESCU

Contributions à l'analyse de la géométrie de la surface d'échange de chaleur dans le cas des appareils pour échange de chaleur du type spiroïdal..... **271**

A. CUTCUTACHE

Détermination du régime optimum de températures des flux thermiques dans une installation pétrochimique par programmation dynamique **281**

I, IBĂNESCU, R.Z. TUDOSE

Processus de transfert en films minces. II. Le transfert de masse..... **289**

V.GH. VODĂ

Applications en chimie du test Lord **299**

V. PANY

Incendie sur un navire qui transporte de l'azotate d'ammonium **301**

T. SMIGELSCHI, GH. STAN

Recherches sur l'influence de certains facteurs sur la capacité de protection des sorbants destinés à l'équipement des dispositifs respiratoires **304**

E. LUDOŞAN

Méthode pour éliminer la nocivité de l'équipement de protection utilisé pour combattre les ravageurs en agriculture **308**

I. Braşoveanu, V. Ioviţă, C. Ioviţă: **L'influence de la dimension moyenne des cristallites sur l'activité du catalyseur pour la conversion de l'oxyde de carbone**

On présente les études entreprises par les auteurs afin de mettre en évidence la corrélation entre l'activité du catalyseur et la dimension moyenne des cristallites, pour la conversion à haute température de l'oxyde de carbone sur le système catalytique $Fe_3O_4 - Cr_2O_3$.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 5, p. 263
C.D. 66.097.3:661.993.

L. M. Băloiu: **Un appareil simple pour déterminer la conductibilité de l'eau distillée**

On présente le schéma électronique d'un conductomètre qui peut être construit par des moyens internes, servant à déterminer la conductibilité de l'eau, en vue de contrôler la qualité de l'eau distillée et déionisée.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 5, p. 269
C.D. 537.311:546.212.

A. Cutcutache: **Détermination du régime optimum de températures des flux thermiques dans une installation pétrochimique par programmation dynamique**

On analyse la possibilité d'établir un régime de températures de flux thermiques dans une installation pétrochimique, celui-ci étant considéré un critère pour assurer une détermination des dimensions optimums du point de vue économique des principaux outillages.
En présentant un modèle mathématique simplifié, on met en évidence la manière d'aborder un tel problème, les principaux éléments qui interviennent, ainsi que les difficultés rencontrées.
Un exemple numérique concernant une installation existante permet de faire ressortir les avantages et la nécessité d'appliquer un pareil modèle mathématique dans l'activité de conception.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 5, p. 281
C.D. 665.65.09:621 – 503.55.

I. Ibănescu, R. Z. Tudose: **Processus de transfert en films minces. II. Le transfert de masse**

On analyse le transfert de masse solide-liquide, gaz-liquide, l'influence des différents facteurs, le transfert de masse sur des surfaces aux discontinuités et certains aspects de l'intensification du processus. On met en évidence les recherches récemment effectuées au sujet des principaux problèmes du transfert de masse, on discute de façon critique les hypothèses et les conclusions concernant le mécanisme du processus et on tire des conclusions généralisatrices. En ce qui concerne l'influence des agents actifs de surface, on a préconisé une interprétation nouvelle sur le mode de variation du coefficient de transfert de masse.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 5, p. 289
C.D. 66.015.23

V. Pany: **Incendie sur un navire qui transporte de l'azotate d'ammonium**

On passe brièvement en revue les incendies et les explosions qui ont eu lieu sur des navires qui transportaient de l'azotate d'ammonium. On présente ensuite quelques aspects concernant le comportement de l'azotate d'ammonium au feu ouvert et les considérations de l'auteur sur le rôle des „conditions et paramètres critiques" dans la transformation de la décomposition thermique de l'azotate d'ammonium, lors d'un incendie, en une décomposition explosive.
On donne finalement des recommandations en vue d'éliminer ou réduire au minimum les risques dans les cas susmentionnés.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 5, p. 301
C.D. 661.525:614.842.

T. Smigelschi, Gh. Stan: **Recherches sur l'influence de certains facteurs sur la capacité de protection des sorbants destinés à l'equipement des dispositifs respiratoires**

L'article présente une étude expérimentale sur la capacité de protection de certains charbons indigènes face à trois types de substances toxiques utilisées fréquemment en industrie.
Dans la première partie, on indique les principaux facteurs qui influencent la capacité de protection d'un filtre, ainsi que l'interdépendance de ces facteurs.
La partie expérimentale étudie la manière dont le temps de protection varie avec la hauteur de la couche de sorbant, la vitesse du courant de gaz et la granulation du sorbant.
Il ressort du matériel théorique et expérimental présenté que les dimensions d'un élément filtrant ne peuvent être établies que sur la base d'une étude expérimentale du type de celle présentée dans l'article.

Rev. Chim **23**, 1972, nr. 5, p. 304
C.D. 614.472.

EXPOZIȚIA INTERNAȚIONALĂ DE ECHIPAMENT INDUSTRIAL PENTRU PETROL, CHIMIE, MASE PLASTICE ȘI CAUCIUC

Expoziția internațională de echipament industrial pentru petrol, chimie, mase plastice și cauciuc, care a avut loc între 3 și 12 mai .a.c. s-a înscris printre cele mai importante manifestări expoziționale găzduite anul acesta de capitala țării noastre.

„Orientarea noastră spre organizarea acestei expoziții, a subliniat ing. Mihail Florescu ministrul industriei chimice în cuvîntarea de inaugurare, a pornit de la dezvoltarea cu prioritate în România atît a industriei constructoare de mașini, cît și a celei chimice și petroliere, precum și de la exigențele pe care nivelul atins de aceste ramuri industriale pe glob le ridică astăzi.

Numărul impresionant de unități de comerț exterior românesc, de firme străine, noutatea și calitatea exponatelor, afluxul mare de specialiști din țară și de peste hotare, manifestările care au avut loc și tranzacțiile comerciale încheiate cu acest prilej, au contribuit la succesul deplin al acestei importante expoziții.

Expoziției i-a fost afectată o suprafață de peste 10 000 m^2 de teren din care aproape o treime în aer liber. Oaspeților le-a fost rezervat un spațiu de circa 6 000 m^2, iar participanților români aproape 4 000 m^2. Au participat cu expoziții colective și cu standuri individuale peste 150 de firme din Anglia, Austria, Cehoslovacia, Danemarca, Elveția, Franța, Italia, Olanda, Polonia, Republica Federală a Germaniei, Statele Unite ale Americii, Suedia și Ungaria.

Primul pavilion întîlnit în fluxul de vizitare al expoziției a fost acela al României, care întreține relații de colaborare cu 110 țări din întreaga lume, iar volumul comerțului său exterior crește în anii 1971—1975 cu aproximativ 70 la sută față de planul cincinal anterior. În structura exportului țării se prevede o sporire a ponderii produselor cu grad ridicat de prelucrare. Potrivit prevederilor, mașinile și utilajele împreună cu produsele chimice vor deține în 1975 o pondere de aproximativ 41% din totalul exporturilor țării față de 33% în 1970. Exponatele prezentate în standuri au demonstrat că acest spor poate fi realizat și chiar depășit.

Vizitatorii români și străini au putut face cunoștință cu produsele realizate de mari uzine și combinate aparținînd Ministerului Industriei Construcțiilor de Mașini și Ministerului Industriei Chimice, ca și cu activitatea întreprinderilor noastre de comerț exterior, specializate în aceste domenii. O scurtă trecere în revistă a principalelor exponate poate forma o imagine vie a acestei prestigioase manifestări care a fost expoziția din complexul situat în Piața Scînteii.

Standul INDUSTRIALEXPORT a prezentat instalații petroliere de foraj-extracție, ilustrînd cu prisosință locul de frunte pe care îl deține România pe plan mondial în producerea și exportul acestora. O atracție deosebită au prezentat exponatele firmei MECANOEXPORT printre care s-au remarcat: coloane de reacție, pompe „Terma", pompe centrifugale, schimbătoare de căldură, filtre, celule de electroliză, vagoane cisternă și utilaje accesorii, un set compensator, ventilatoare, rezervoare, recipienți, compresoare, grupuri de acționare și armături industriale.

Un interes deosebit au stîrnit exponatele prezentate de PETROM și îndeosebi machetele și fotomontajele uzinei de sodă de la Siraz din Iran, uzinei de superfosfați Elazig din Turcia, a uzinei de acid sulfuric de la Samsun din Turcia precum și a unor instalații de stiren, anhidridă ftalică, lacuri și vopsele, acid salicilic și a unor unități de îngrășăminte chimice. Panouri luminoase au înfățișat oferte de tehnologii pentru fabricarea melanei, acidului adipic, oferte de engineering în tehnologii de materiale plastice și alte produse chimice.

Ceea ce a caracterizat în general standurile firmelor de comerț exterior cu produse chimice a fost prezentarea variată și interesantă a exponatelor scoțîndu-se în relief relațiile comerciale multiple pe piața mondială. Se știe că România exportă peste 700 de produse chimice în aproximativ 80 de țări din lumea întreagă.

Atenția specialiștilor a fost atrasă de vitrinele ISCE CHIMIMPORT care au fost bogat asortate cu produse anorganice, acizi organici, mase plastice și cauciuc sintetic, negru de fum. Grupei de intermediari și solvenți organici-fenol, acrilonitril, izobutanol, octanol, alcooli grași sintetici, percloretilenă, tetraclorură de carbon — i s-a acordat, de asemenea, o atenție deosebită.

Pe fundaluri de lanuri de culturi au apărut vii colorate imagini din uzinele de produse chimice, au putut fi văzute zeci de sortimente prezentate de AZOEXPORT. Menționăm îndeosebi ureea, nitratul de amoniu, nitrocalcarul, superfosfații, sulfatul de amoniu și îngrășămintele complexe.

O afluență mare de vizitatori s-a observat în fața standurilor firmei IMECO, prezentă la această expoziție cu coloranți, medicamente, substanțe farmaceutice, reactivi, cosmetice. Specialiștii străini s-au interesat îndeaproape de produsele Gerovital H_3, Folcisteina U, microcomprimate pentru antibiogramă, ETO-extract de ochi Gastrofibran.

De o prezentare originală și atractivă s-au bucurat standurile firmei COLOR. Au fost expuse aici: produse de acoperire pentru industria lemnului (lacuri carbamice, emailuri de nitroceluloză, lacuri poliesterice, plăci melaminate, plăci emailate, nitrolacuri combinate pentru mobilă); produse de acoperire pentru metal (alchilo-melaminice cu uscare la cuptor); produse de acoperire pentru industria construcțiilor civile și industriale (emailuri de poliacetat de vinil, emailuri alchidice). Au fost prezentate, totodată, ultimele realizări în domeniul rășinilor sintetice pentru industria de lacuri și vopsele ca și în producția de insecticide, plastifianți și pigmenți anorganici.

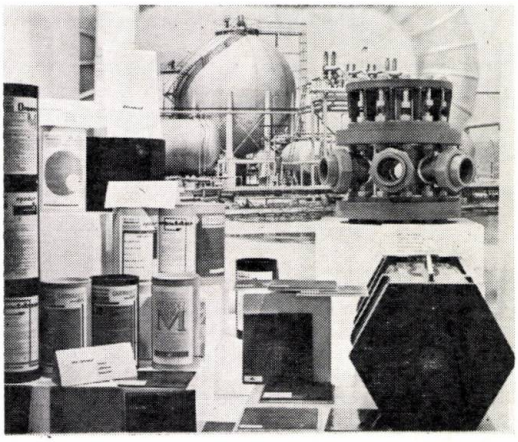
Firma DERO a împodobit vitrinele sale cu detergenți românești dintre care unii au obținut premii internaționale, cu săpunuri, paste de dinți, cleiuri, gelatine, tananți sintetici, produse tensioactive.

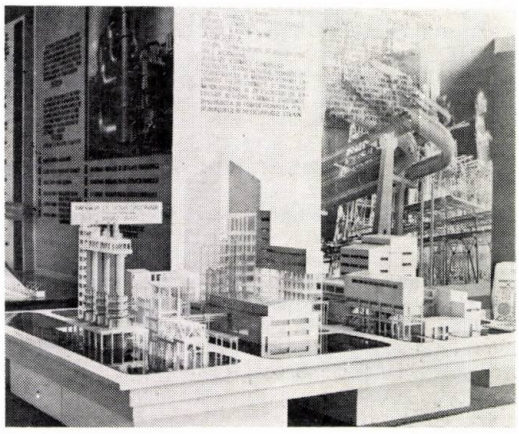
Etalarea produselor DANUBIANA a cuprins două sectoare și anume pe acela al anvelopelor și camerelor pentru turisme, autocamioane și tractoare, într-o gamă bogată de tipuri, profile și dimensiuni, și pe acela al articolelor tehnice din cauciuc.

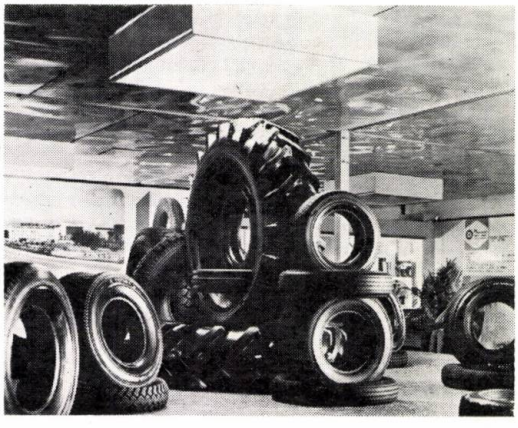
Firma PLASTEX a prezentat numeroase produse prelucrate din materiale plastice iar FIBREX a etalat fire și fibre chimice românești precum și produse finite ca țesături, blănuri, confecții.

Benzine, petroluri, motorine, uleiuri, acizi naftenici, toluen, xilen, ortoxilen, etilbenzen, paraxilen și alte produse petroliere, bine cunoscute și apreciate pe piața internă și externă, au fost prezente în standurile întreprinderii de comerț exterior PETROLEXPORT.

De la standurile românești, fluxul continuu de vizitatori s-a îndreptat spre pavilioanele oaspeților expoziției. În spațiul







rezervat firmelor engleze cei interesați au făcut cunoștință cu: instalații pentru procese petrochimice, instalații criogene, garnituri de etanșare, mașini de lepuit, cuplaje electrice (BURMAH ENGINEERING COMPANY, LTD); garnituri de etanșare mecanice (CRANE PACKING, LTD); mașini pentru prelucrarea maselor plastice (G.K.N. WINDSOR LTD); sisteme și instrumente numerice pentru conducerea automată a proceselor și utilaje pentru reglarea lichidelor (JISKOOT AUTOCONTROL LTD).

Industria chimică austriacă a stîrnit interesul specialiștilor și a altor vizitatori prin numărul mare de filme participante și de exponate interesante prezentate în standuri. Amintim cîteva: mașini pentru prelucrarea maselor plastice și mașini de imprimat (BEKUM); aparate pentru industria chimică, țevi sudate din oțeluri superioare (Gebr. BÖHLER & CO); unelte, program complet electronic și pneumatic de unelte de măsurat și reglat (ELECTROFACT Gmb H); aparate și instalații pentru industria chimică (GRILL & GROSSMANN); instrumente de laborator și cercetare (LKB INSTRUMENT); arzătoare de ulei și gaze, reglaje, pompe (OLYMP-WERK); protecție antiacidă, instalații pentru ape reziduale (ÖSKO); aparate pentru cromatografia gazelor (PACKARD INSTRUMENT GESELLSCHAFT m.b.H); pompe centrifuge pentru industria chimică, pompe cu piston circular orizontale și verticale ERNST VOGEL); aparate de măsură electrice, instalații și dispozitive climatice (KARL WEISS Gesellschaft m.b.H.).

Cehoslovacia a prezentat la expoziție o gamă variată de autovehicole prin firma MOTOKOV și interesante mașini pentru industria chimică, a cauciucului, maselor plastice, hîrtiei și celulozei, alimentară, prin firma TEHNOEXPORT.

Din Danemarca au fost remarcate instalațiile de uscare prin pulverizare ale firmei ANHYDRO-A/S și instrumentele de măsură electrochimice, electromedicale și electronice ale firmei RADIOMETER A/S.

Aparate din sticlă, balanțe de precizie și analitice, *p*H-metre și instrumente de titrat, fotometre pentru industrie, micro-pompe și pipete, au fost etalate de firma elvețiană DONAUEXPORT AG.

Franța a fost prezentă la expoziție cu aparate pentru industria chimică și petrochimică, cu pompe de laborator și alte aparate prin firmele AGEC și GACHOT S.A. și MACHINE DUBUIT.

Cele mai numeroase firme străine care au etalat produse la această expoziție au fost din Republica Federală a Germaniei. Ele au fost de o mare diversitate începînd cu împletiturile de sîrmă și filtrele produse de DÜRENER METALLTUCH și terminînd cu instalațiile industriale pentru industria cauciucului și maselor plastice ale firmei MIAG MÜCHLENBAU UND INDUSTRIE GmbH. Pe specialiști i-au interesat numeroase exponate: centrifuge de laborator (ANDREAS HETTICH); mașini de format în vid și la cald, linii de formare, umplere-închidere (ADOLF ILLIG MASCHINENBAU); mașini automate de cîntărit și de ambalat în saci pentru materiale în vrac (LIBRAWERK PELZ & NAGEL); mori de laborator de toate sortimentele (F. KURT RETSCH); instrumente electronice rapide pentru măsurarea temperaturilor (ULTRAKUST); balanțe, filtre (SARTORIUS-WERKE GmbH). Menționăm și unele exponate a altor firme din R. F. a Germaniei: mori cu trei valțuri, mașini de pliat cu cablu, mojar cu agregat, micromoară și alte aparate de laborator, mașini automate de serigrafie și multe altele.

Italia s-a făcut remarcată la expoziție îndeosebi prin instalațiile și utilajele pentru industria materialelor plastice (L. BANDERA, BIELLONI S.P.A., ing. L. DOLCI, LORENZI etc.).

Specializată în producția de macarale, firma N. V. NIDERLANDSE din Olanda a prezentat ultimile noutăți în domeniul acestor utilaje destinate lucrărilor de construcții — montaj în chimie și petrol. Diverse tipuri de pompe au purtat marca STEMMLERINEX N. V. Altă firmă olandeză NAUTAMIX N. V. a expus: amestecătoare și instalații tehnologice pentru amestecare, uscare, omogenizare și alte operații chimice.

POLIMEX-CEKOP LTD din Polonia s-a prezentat la expoziție cu pompe, mașini de formare pentru injecție, instalații complete, mașini și utilaje pentru industria chimică.

Printre firmele din Ungaria care au expus s-au remarcat: LABOR INSTRUMENTS WORKS cu aparate de electroforeză, aparate pentru încercarea uleiurilor, laborator catalitic, laborator pentru încercarea fluidizării; LAMPART cu vase emailate de sticlă.

Specialiștii s-au interesat îndeaproape și de echipamentele prezentate de Statele Unite ale Americii: instrumente de mare precizie pentru măsurarea nivelelor lichidelor (STAHAM INSTRUMENTS INC.) și unele utilaje pentru industria petrochimică, chimică, a cauciucului și maselor plastice (UNITED STATES DEPARTMENT OF COMERCE).

Înaltele caracteristici tehnice și funcționale ale exponatelor prezentate la expoziție, atestă tendința manifestată pe plan mondial de industria chimică de a se dezvolta în continuare într-un ritm susținut. Prognoza menționează în acest sens că producția mondială a industriei chimice urmează să fie în 1975 cu 65% mai mare decît în 1969. La acest spor o contribuție însemnată va aduce și chimia românească a cărei produse se înscriu cu caracteristici superioare, competitive pe toate meridianele globului pămîntesc.

I. Braşoveanu, V. Ioviţă şi C. Ioviţă

INFLUENŢA DIMENSIUNII MEDII A CRISTALITELOR ASUPRA ACTIVITĂŢII CATALIZATORULUI PENTRU CONVERSIA OXIDULUI DE CARBON

În cataliza eterogenă, un rol însemnat în desfăşurarea reacţiilor catalitice îl are starea fazelor active catalitic, printre parametrii ce caracterizează această stare, o importanţă deosebită prezentînd dimensiunea cristalitelor. Aceasta, deoarece dimensiunea şi forma porilor sînt condiţionate de dimensiunile cristalitelor la aşezarea lor în particulele de catalizator [1].

În această lucrare sînt redate studiile întreprinse pentru a pune în evidenţă corelaţia dintre activitatea catalizatorului şi dimensiunea medie a cristalitelor, pentru conversia la înaltă temperatură a oxidului de carbon pe sistemul catalitic $Fe_3O_4-Cr_2O_3$.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

1. Prepararea catalizatorilor şi încercările de activitate

Desigur, pentru studiul propus, în prepararea catalizatorilor s-a adoptat o metodă menită să furnizeze preparate care să se deosebească numai în ceea ce priveşte dimensiunea medie de cristalit.

În acest scop s-a folosit ca tehnică de lucru coprecipitarea hidroxizilor de fier şi crom, avînd ca materie primă sulfatul feros tehnic şi anhidrida cromică tehnică. Variind *p*H-ul, s-au preparat mai multe probe, dintre care au fost selecţionate cinci.

Catalizatorii preparaţi prin metoda expusă au fost supuşi testelor de activitate, folosind o instalaţie de laborator cu reactor integral şi un gaz cu următoarea compoziţie: CO = 20%; CO_2 = 8%; H_2 = 70%; CH_4 = 0,5%; N_2 = 1,5%.

Pentru analiza gazului convertit s-au făcut măsurători continue cu ajutorul unui gazanalizor tip URAS-1 şi s-au obţinut pentru concentraţia de CO neconvertit, valorile minime date în tabela 1.

Tabela 1

Proba	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
Concentraţia de CO neconvertit	1,02	1,86	0,78	1,2	1,35

2. Analiza röntgenografică

Pentru determinarea dimensiunii medii a cristalitelor s-a folosit corelaţia ce există între aceasta şi lărgimea maximului de difracţie de pe röntgenograma pulberilor cristaline. Analizele s-au făcut pe catalizator, după încercările de activitate.

Dată fiind importanţa determinării dimensiunii cristalitelor, în condiţiile folosirii filmului pentru înregistrarea maximelor de difracţie autorii au căutat să reducă la minimum erorile experimentale lucrînd cu o instalaţie URS-60, folosind radiaţia CrK_α a unui tub BSV-2, la o tensiune de 28 kV şi un curent de 14 mA. Iniţial, pentru fiecare probă de catalizator luat în studiu, s-a făcut cîte o debyegramă într-o cameră cu diametrul de 57,3 mm pentru analiza de fază calitativă. În toate cazurile, s-a constatat doar prezenţa liniilor magnetitei. Pentru măsurarea dimensiunilor cristalitelor de magnetită, din fiecare probă s-au confecţionat eşantioane cu diametrul de 0,3 mm, care au fost expuse razelor X în aceeaşi cameră şi în acelaşi montaj. Röntgenogramele au fost developate simultan.

Pentru convertirea densităţilor de înnegrire în intensităţi ale razelor X, s-a făcut o scală de intensitate folosind un montaj experimental ca cel din figura 1, în care distanţa de la sursă la film a fost de 36 cm, iar expunerile succesive au variat prin factorul 2.

Deoarece, în domeniul razelor X, variaţia lungimii de undă nu influenţează curba sensitometrică, pentru scala de intensitate s-a folosit radiaţia CuK_α atenuată cu un filtru de Ni de 0,5 mm grosime. Distanţa sursă-film şi diametrul de ieşire a radiaţiilor a făcut posibilă obţinerea unui fascicol de radiaţii de intensitate uniformă (porţiunea haşurată din fig. 1) pentru întreaga suprafaţă a ferestrei practicate în montura de protecţie a filmului.

Au fost expuse simultan un număr de trei filme de acelaşi tip cu cel folosit pentru röntgenograme — STRUCTURIX D10. Developarea s-a făcut în aceleaşi condiţii ca şi pentru röntgenogramele probelor. Timpul lung de developare — 12 min — exclude posibilitatea introducerii erorilor datorită developării separate a scalei de intensitate şi röntgenogramelor.

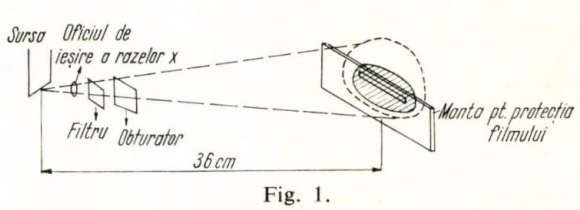


Fig. 1.

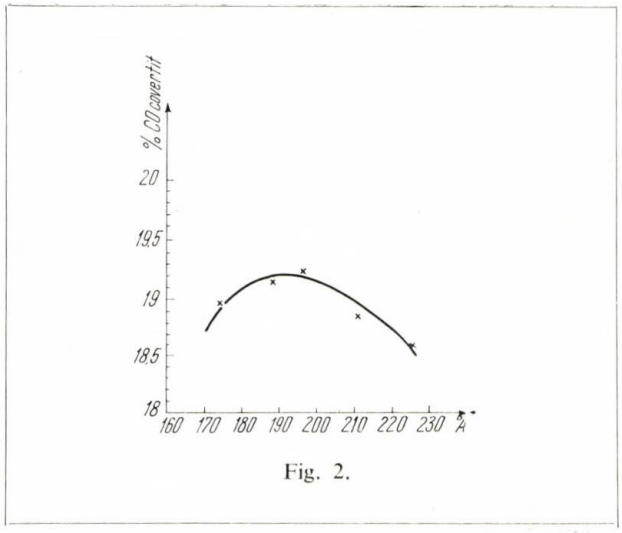


Fig. 2.

Curbele fotometrice au fost obținute cu ajutorul unui microfotometru înregistrator MF-4. Drept etalon pentru dimensiunea de cristalit, peste domeniul de influență asupra semilărgimii maximului, s-a folosit un eșantion de magnetită preparat special, a cărui dimensiune de cristalit pentru maximul (440) a fost sigur peste 10 000 Å. Röntgenograma acestuia a fost făcută în aceleași condiții ca a probelor și developată simultan cu acestea.

Pentru determinarea dimensiunii cristalitelor s-a folosit relația lui Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \qquad (1)$$

unde:

λ este lungimea de undă a radiației folosite;
θ — unghiul Bragg al maximului de difracție;
$\beta_{1/2}$ — semilărgimea maximului de intensitate la jumătatea înălțimii sale;
D — dimensiunea efectivă a cristalitului în direcția perpendiculară planelor recticulare reflectante.

În aceste condiții, K ia valoarea 0,9 [2], deoarece nu există informații asupra formei cristalitelor și a distribuției lor după dimensiune.

Deoarece maximele de difracție prezintă simetrie, pentru corecția datorită lărgirii instrumentale s-a folosit relația:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \qquad (2)$$

unde B este lărgimea liniei observate a probei, iar b este lărgimea liniei observate a etalonului.

Valorile obținute de autori pentru maximul (440) sînt date în tabela 2.

Tabela 2

Proba	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
D_{440} (Å)	174	188	196	210	225

Figura 2 reprezintă dependența concentrației oxidului de carbon convertit de dimensiunea medie de cristalit, calculată pentru maximul (440), care redă influența dimensiunii cristalitelor asupra activității catalizatorilor.

Concluzii

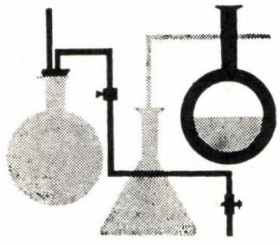
După cum rezultă din această lucrare, pentru catalizatorii de conversie a oxidului de carbon la înaltă temperatură, există un domeniu îngust de valori pentru dimensiunea medie de cristalit situat în limitele 185—205 Å, care asigură o activitate optimă. Astfel se justifică importanța studiilor röntgenografice, deși în condiții industriale starea catalizatorilor este alta. Influențe majore asupra lărgimii liniilor de difracție provin datorită dimensiunilor cristalitelor, iar în cazul cînd lărgirea se datorește și altor cauze, poate fi separată contribuția datorită dimensiunii [3].

Desigur, în acest caz se cere multă precizie în trasarea maximului de difracție și, deci, folosirea unei aparaturi adecvate.

În cazul de față, precizia cu care a fost determinat B din relația (2) a determinat precizia valorii lui D_{440}. Dar precizia lui B a depins de precizia cu care au fost trasate maximele de intensitate pentru probe și etalon. Eroarea în determinarea lui B și deci și a lui D_{440}, este de $\pm$ 14%. Celelalte surse de erori aduc o contribuție neglijabilă.

Bibliografie

1. Rubinstein, A. M. În: Uspehi Himii **XXI**, nr. 11, 1952.
2. Klug, H. F. și Alexander, L. E. X Ray Diffraction Procedures, New-York Wiley, 1954.
3. Guimer, A. Rentgenografia Keistallov, Moscova, 1961.



Sorela Rosenberg

CONTRIBUȚII LA MODUL DE APRECIERE A CAPACITĂȚII DE DIFUZIUNE A COLORANȚILOR REACTIVI

Viteza de reacție a unui colorant reactiv cu suportul textil variază, în condiții date, de la produs la produs și este determinată de unele caracteristici ale colorantului, dintre care se menționează reactivitatea, substantivitatea și difuziunea. Dintre aceste caracteristici de bază, capacitatea de difuziune ocupă un loc important, determinînd, în mare măsură, domeniul de folosire a colorantului, atît sub aspectul procedeelor tehnologice, cît și al suportului textil.

Este cunoscut faptul că, în procesele continue de vopsire, precum și în imprimare, este absolut necesară o bună capacitate de difuziune [2].

Cu atît mai importantă este o difuziune corespunzătoare în cazul cînd se practică o operație de uscare intermediară între faza de fulardare și fixarea colorantului reactiv (de exemplu în procedeul fulardare — termofixare). Posibilitatea colorantului de a pătrunde din stratul apos aflat pe suprafața fibrei în interiorul ei, chiar de la începutul uscării, permite, pe de o parte, obținerea de randamente coloristice corespunzătoare, iar pe de altă parte, evitarea fenomenelor nedorite de migrare [2].

De asemenea, difuziunea este cel mai important criteriu la selecționarea coloranților reactivi pentru viscoză, limitînd folosirea lor și a procedeelor de aplicare. Stratul exterior al fibrei, rezistent la pătrunderea colorantului, reclamă, în procedee în care acest fenomen are loc în condiții dificile (ca fulardare-uscare sau fulardare-depozitare), folosirea unor coloranți cu viteză mare de difuziune, pentru obținerea unor randamente corespunzătoare [3].

Se menționează și faptul că la vopsirea viscozei cu striații prin procedee continue, se obțin rezultate bune numai cu coloranți care au viteză mare de difuziune.

Difuziunea colorantului este influențată și de diverși alți factori, ca: temperatură, *p*H sau prezența anumitor substanțe în flota de vopsire — dar, în condiții date, este o constantă fizico-chimică a colorantului. Ea se exprimă, de obicei, prin coeficientul de difuziune care reprezintă cantitatea de colorant ce difuzează pe unitatea de suprafață a fibrei în unitate de timp.

Măsurătorile de difuziune se execută în mediu neutru, în condiții în care nu poate avea loc legarea colorantului la substrat. Lucrările sînt, de obicei, laborioase și necesită o aparatură specială. Astfel, sînt clasice măsurătorile microscopice care presupun, însă, un consum mare de lucru.

Unii autori, printre care S u m n e r și T a y l o r, au măsurat difuziunea prin membrane din celuloză regenerată a unor coloranți reactivi inactivați, pe un aparat cu două celule, dintre care una conținea soluția de colorant și cealaltă solventul [4,5].

C a p p o n i și S e n n au folosit un procedeu mai simplu, măsurînd difuziunea prin gradul de pătrundere a colorantului în filme de celuloză regenerată, înfășurată sub formă de sul [3].

După îndepărtarea soluției de colorant, filmul a prezentat straturi cu colorație din ce în ce mai slabă, tinzînd spre alb.

Pentru calcul, autorii au folosit o formă modificată a legii lui Fick, după care coeficientul de difuziune este direct proporțional cu pătratul distanței pe care a avut loc difuziunea și invers proporțional cu timpul de imersare în soluția de colorant.

Măsurarea distanței de pătrundere a fost foarte dificilă, deoarece trecerea la alb nu a fost sesizabilă nici pe cale colorimetrică. Autorii au fost obligați să adopte un compromis, luînd în considerație distanța pînă la stratul care prezintă o densitate optică egală cu 10% din cea a stratului exterior, datorită impreciziei constatate la valori mai mici.

Aplicînd metoda lui C a p p o n i și S e n n în lucrările noastre de laborator, sîntem în situația de a putea adăuga la dezavantajele semnalate de autori și unele observații proprii. Astfel, la unii coloranți s-a produs o colorare foarte intensă a stratului exterior, la limita de precizie a spectrofotometrului folosit. Alte produse au colorat slab stratul exterior, iar precizarea stratului a cărui densitate optică reprezintă 10% din cea a primului strat a ridicat, de asemenea, probleme.

Cercetările efectuate de autori au dus la o exprimare simplificată și mai plastică a capacității de difuziune, prin reprezentarea grafică în coordonate logaritmice a datelor de laborator.

Lucrările au fost efectuate pe șase coloranți monoclortriazinici, și anume: Galben reactiv MR, Portocaliu reactiv MG, Roșu reactiv MB, Rubiniu reactiv N2A, Brun reactiv MO, Albastru reactiv MV.

S-a folosit folie de celofan supusă gonflării în apă distilată, timp de 15 min la fierbere, înfășurată pe baghetă de sticlă și legată strîns la capete cu fire din poliester.

Vopsirea s-a efectuat în soluție de colorant 0,25%, în prezență de electrolit (13,5 g/l sulfat de sodiu anhidru), la temperatura de 97±2°C, timp de maximum 2 ore.

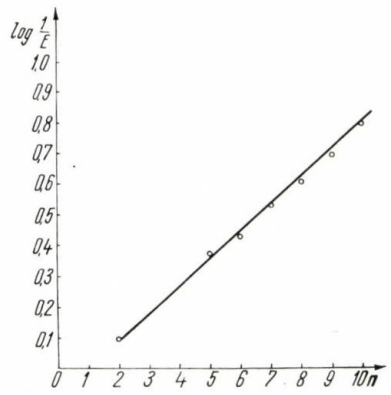


Fig. 1. Capacitatea relativă de difuziune a colorantului GALBEN REACTIV MR.

E — extincția citită pe celofan; *n* — numărul ce indică stratul din celofanul supus încercării (stratul nr. 1 fiind cel mai intens)

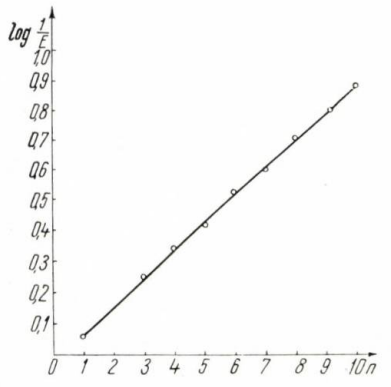


Fig. 2. Capacitatea relativă de difuziune a colorantului PORTOCALIU REACTIV MG

E — extincția citită pe celofan; *n* — numărul ce indică stratul din celofanul supus încercării (stratul nr. 1 fiind cel mai intens)

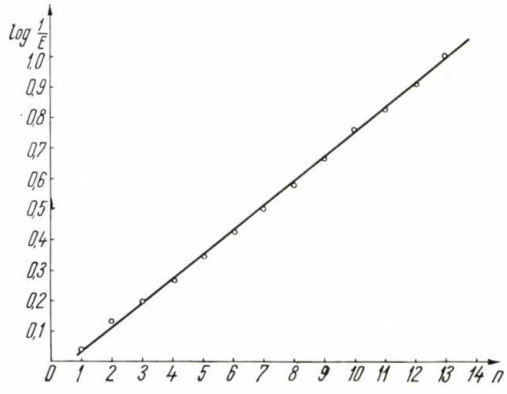


Fig. 3. Capacitatea relativă de difuziune a colorantului ROȘU REACTIV MB

E — extincția citită pe celofan; *n* — numărul ce indică stratul din celofanul supus încercării (stratul nr. 1 fiind cel mai intens)

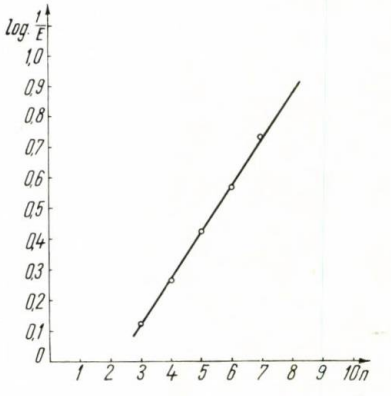


Fig. 4. Capacitatea relativă de difuziune a colorantului RUBINU REACTIV M2A

E — extincția citită pe celofan; *n* — numărul ce indică stratul din celofanul supus încercării (stratul nr. 1 fiind cel mai intens)

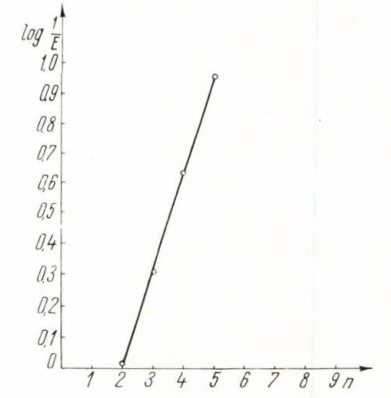


Fig. 5. Capacitatea relativă de difuziune a colorantului BRUN REACTIV MO

E — extincția citită pe celofan; *n* — numărul ce indică stratul din celofanul supus încercării (stratul nr. 1 fiind cel mai intens)

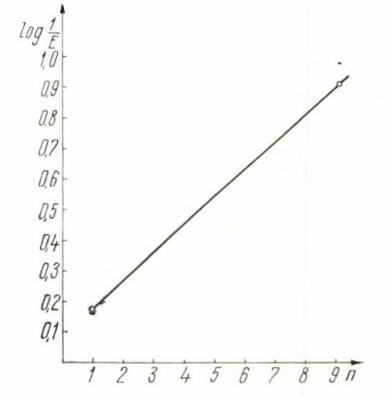


Fig. 6. Capacitatea relativă de difuziune a colorantului ALBASTRU REACTIV MV

E — extincția citită pe celofan; *n* — numărul ce indică stratul din celofanul supus încercării (stratul nr. 1 fiind cel mai intens)

După îndepărtarea soluției de colorant, folia înfășurată s-a imersat scurt în apă rece, s-a derulat imediat și s-a uscat în stare întinsă.

S-a măsurat densitatea optică a fiecărui strat pe cale colorimetrică, pe lungimea de undă de extincție maximă, folosind un spectrofotometru Spektromom, de proveniență R.P.U.

Datele obținute s-au reprezentat grafic exprimîndu-se în ordonată logaritmul inversului valorii de extincție, iar în abscisă numărul stratului respectiv, începînd numerotarea de la stratul exterior, care a venit în contact direct cu soluția de colorant. S-au obținut niște drepte a căror înclinare față de orizontală reprezintă un factor care caracterizează difuziunea, în condițiile în care parametrii, ca: grosimea celofanului, diametrul baghetei etc., rămîn constanți (fig. 1—6).

Gradientul concentrației de colorant între straturi învecinate, exprimat prin înclinarea dreptei, caracterizează viteza de difuziune în sulul de celofan. Cu cît unghiul făcut de dreaptă cu orizontala este mai mic, cu atît colorantul are viteză de difuziune mai mare, și invers.

Toate punctele înscriindu-se pe o dreaptă, pot fi eliminate valorile referitoare la extremitățile filmului, care din motivele arătate pot constitui surse de erori, și pot fi folosite numai unele valori intermediare, într-un domeniu care asigură o precizie mai mare a măsurătorii.

Din aceste diagrame s-a putut calcula un parametru caracteristic de difuziune, reprezentat prin tg α, și care este cu atît mai mic cu cît colorantul are capacitate de difuziune mai mare, și invers.

Denumirea colorantului	Pătrunderea colorantului în folia de celofan, exprimată prin tg α
Galben reactiv MR	0,086
Portocaliu reactiv MG	0,095
Roșu reactiv MB	0,078
Rubiniu reactiv M2A	0,149
Brun reactiv MO	0,325
Albastru reactiv MV	0,094

Procedeul folosit le-a permis autorilor să facă o clasificare a coloranților analizați sub aspectul capacității lor de difuziune. Astfel, se constată că Brunul reactiv MO difuzează cel mai slab, urmat de Rubiniu M2A. Colorantul cu capacitatea de difuziune cea mai ridicată este Roșu reactiv MB.

Datele exprimate prin intermediul tgα s-au verificat prin calculul coeficienților de difuziune în modul indicat de C a p p o n i și S e n n. S-a obținut o bună concordanță a rezultatelor, coloranții clasificîndu-se, sub aspectul capacității de difuziune, în aceeași ordine prin ambele metode.

Rezultatele cercetării efectuate de autori au fost confirmate de rezultatele obținute în aplicarea coloranților. Astfel, de exemplu, s-a confirmat că Brunul reactiv MO cu capacitate mică de difuziune, nu a dat rezultate bune la imprimare, recomandîndu-se numai la vopsirea prin epuizare, iar colorantul Roșu reactiv MB s-a comportat foarte bine în imprimare și procedee continue de vopsire, datorită bunelor sale proprietăți de difuziune.

Metoda de determinare a capacității relative de difuziune a coloranților reactivi, prin intermediul tgα, prezentată, constituie un procedeu simplificat, care nu necesită aparatură specială și elimină unele surse de erori proprii altor metode cunoscute.

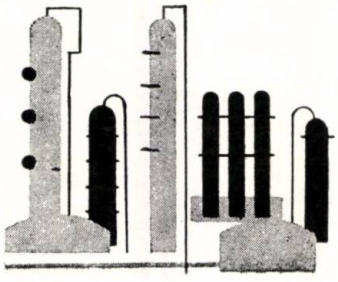
Simplificarea se bazează pe existența unui gradient constant al concentrației de colorant, între două straturi învecinate ale foliei de celofan supusă încercării.

Simplificarea și precizia se mai bazează pe reprezentarea grafică rectilinie a capacității de difuziune pentru fiecare strat, prin logaritmul inversului valorii de extracție, ceea ce a permis utilizarea ca valori de bază numai a valorilor intermediare, colectate într-un domeniu de maximă precizie a măsurătorii.

În cazul unei game largi de coloranți reactivi, metoda dă indicații rapide, prin datele furnizate de diagrame, asupra domeniilor posibile de aplicare și o vedere de ansamblu asupra posibilităților de folosire în combinație a coloranților studiați.

Bibliografie

1. H i l d e b r a n d, D. În: Textil Praxis, 1970, p. 428.
2. C a p p o n i, M. și S e n n, R. C. În: Chimia **19**, 1965, p. 271.
3. C a p p o n i, M. și S e n n, R. C. În: Soc. of Dyers and Col. **82**, 1966, p. 8.
4. S u m n e r, H. H. și T a y l o r, B. În: J. Soc. of Dyers and Col. **83**, 1967, p. 445.
5. P r e s t o n, C. și F e r n, A. S. În: Chimia, **15**, 1961, p. 177.



CURS PENTRU RIDICAREA CALIFICĂRII ÎN DOMENIUL STANDARDIZĂRII

La începutul lunii februarie 1972, din inițiativa și cu sprijinul Institutului Român de Standardizare, Ministerul Industriei Chimice a organizat la București primul curs din țară pentru ridicarea calificării și perfecționării cadrelor în domeniul standardizării.

Cursurile au fost urmate de specialiști — responsabili cu problemele de standardizare — din unitățile industriei chimice din București și unitățile de prelucrare a țițeiului din Ploiești.

Timp de 6 zile au fost audiate prelegeri deosebit de interesante și au fost dezbătute probleme importante din acest domeniu. După un scurt istoric al standardizării din cele mai vechi timpuri pînă în prezent, au fost dezvoltate temele: standardizarea — instrument pentru reglementarea calității produselor; tipizarea — instrument al standardizării; calimetria — știință a măsurării și estimării calității produselor. Un viu interes au prezentat lecțiile: efectele economice ale standardizării — creșterea productivității muncii, economia de materiale, reducerea prețului de cost; documente tehnico-normative de standardizare, cum sînt caietele de sarcini, fișele tehnice, normele interne departamentale și de întreprindere, standardele de stat; omologarea produselor noi fabricate de întreprinderile din Ministerul Industriei Chimice; criterii și niveluri calitative.

Împreună cu specialiștii din Institutul Român de Standardizare și Ministerul Industriei Chimice, cursanții au dezbătut și alte probleme, ca: elaborarea și aprobarea standardelor de stat — planificarea, documentarea, elaborarea și aprobarea lor; elaborarea și aprobarea normelor interne; stabilirea calităților și tipurilor de produse chimice realizate în scopul asigurării funcționării optime și constante a instalațiilor în care sînt folosite.

De un real folos urmează să le fie cursanților învățămintele trase din dezbaterea temelor: aplicarea standardelor și a normelor interne în fabricarea produselor, în proiectare și cercetare, la încheierea contractelor economice, la recepția produselor; cauzele care determină nerespectarea standardelor și a normelor interne și măsurile pentru eliminarea acestora; controlul aplicării standardelor de stat și a normelor interne; atribuțiile organelor tehnice de standardizare din întreprinderi, centrale și grupuri industriale, unitățile de cercetare și proiectare.

În prezent industria noastră chimică realizează peste 6 000 de produse, din care o mare parte se exportă în aproape 80 de țări din întreaga lume. Iată pentru ce acest curs prezintă o importanță deosebită în sporirea exigențelor specialiștilor noștri pentru menținerea calității produselor la nivelul tehnicii mondiale. Bogata tematică dezbătută cu înalt simț de răspundere de către toți cursanții s-a dovedit deosebit de utilă în acest sens.

Astfel de cursuri urmează să fie organizate și în alte centre industriale chimice, ca: Rm. Vîlcea, Orașul Victoria și Borzești, scopul lor final fiind îmbunătățirea standardelor de stat și a normelor interne.

L. M. Băloiu

APARAT SIMPLU PENTRU DETERMINAREA CONDUCTIBILITĂȚII APEI DISTILATE

Controlul calității apei distilate folosite în laboratoare este o problemă care, în condițiile folosirii unui distilator clasic timp de mai multă vreme, se pune o singură dată, de regulă la montarea distilatorului.

În cazul în care se merge pe linia folosirii apei deionizate, linie care prezintă mai multe avantaje [1] (puritate mai înaltă a apei obținute, instalație mai simplă, debit de apă mult mai mare), controlul calității apei trebuie efectuat foarte des, pentru a se putea sesiza momentul epuizării coloanei, cu atît mai mult cu cît apa de la robinet are un conținut variabil de săruri, ceea ce face ca și volumul de apă deionizată produs pînă la epuizare să prezinte mici variații.

Controlul calității apei se face, de regulă, conductometric. Dar conductometrele produse de firmele specializate în aparatură de laborator, cu alimentarea celulei la frecvențe de ordinul miilor de herzi și cu măsurarea rezistenței celulei printr-un montaj în puncte, cu detectare telefonică sau electronică a punctului de nul, sînt scumpe, relativ incomode și sînt proiectate pentru a măsura precis conductibilități cu două-trei ordine de mărime superioare conductibilității apei.

În lucrarea de față se prezintă un montaj electronic simplu, care poate fi realizat prin autoutilare în orice laborator care permite controlul rapid al purității apei.

Schema electronică a conductometrului este prezentată în figura 1. Celula este alimentată în curent alternativ cu frecvența de 50 Hz, frecvență la care nu apar fenomene de polarizare, ținînd seama de rezistența foarte mare a celulei [2]. Folosind la intrare două transformatoare de sonerie, legate prin înfășurările secundare (fig. 2), se pot obține la bornele *a*, *b*, trei tensiuni diferite (tabela 1). Depășirea valorii tensiunii pe spiră, pentru care a fost proiectat T_2, în cazul folosirii tensiunii de 586 V, nu este periculoasă, deoarece durata unei măsurători și, implicit, timpul de funcționare a aparatului nu depășește 2—3 min.

Tabela 1

CALCULUL TENSIUNII DE ALIMENTARE A MONTAJULUI

Secundar T_1 (V)	Raport de ridicare T_2	Contacte închise	U (V)
3	220 : 8	K_1 K_3	82,5
8	220 : 8	K_1 K_4	220
8	220 : 3	K_2 K_4	586

La introducerea în circuit a aparatului de măsură, tensiunea aplicată celulei, pentru alternanța în care dioda nu conduce, va fi:

$$U_x = \frac{R_x}{R_1 + R_x} \tag{1}$$

iar pentru alternanța în care dioda conduce:

$$U'_x = \frac{R_x}{\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} R_x} U = \frac{R_x \left(1 + \frac{R_1}{R_2}\right)}{R_1 + R_x \left(1 + \frac{R_1}{R_2}\right)} U \tag{2}$$

considerînd rezistența aparatului de măsură și cea a diodei neglijabile față de R_2.

Pentru ca electrozii celulei conductometrice să nu se polarizeze, este necesar ca diferența $U_x - U'_x$ să fie minimă, ceea ce se realizează făcînd raportul R_1/R_2 cît mai mic. Dar prin reducerea lui R_1, căderea de potențial de la capetele sale scade, iar prin mărirea lui R_2 scade curentul ce trece prin aparatul de măsură pentru un R_1 dat. Așadar micșorarea raportului R_1/R_2 este limitată de sensibilitatea aparatului de măsură avut la dispoziție.

Aplicînd circuitului legile lui Ohm și Kirchhoff, se poate calcula R_x în funcție de curentul i_M care trece prin circuitul aparatului de măsură:

$$R_x = \frac{R_1 U - R_1 R_2 i_M}{i_M (R_1 + R_2)} \tag{3}$$

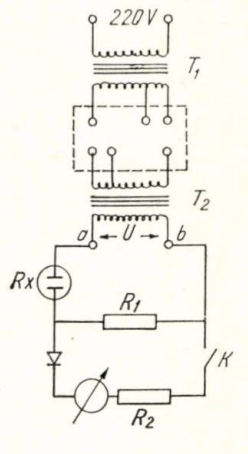


Fig. 1. Schema electronică a montajului.

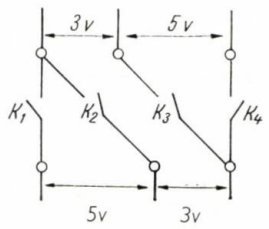


Fig. 2. Schema conexiunilor $T_1 - T_2$.

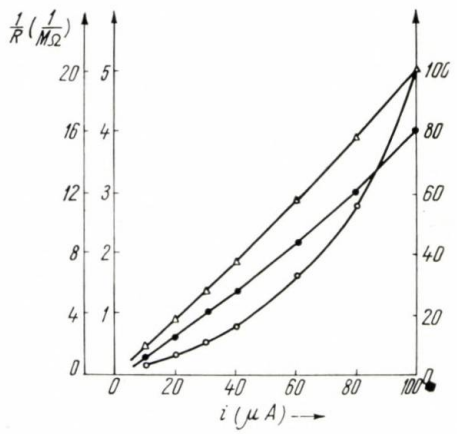


Fig. 3. Curbe de etalonare:
Δ — U = 586V; scala 0—5; ● — U = 220V; scala 0—20; ○ — U = 586V; scala 0—100 $M\Omega^{-1}$

Montajul prezentat permite, deci, măsurarea rezistenței unei celule conductometrice care funcționează în curent alternativ, folosind un aparat de măsură pentru curent continuu, fără să apară fenomene de polarizare.

Conductometrul construit de autor după principiile arătate are $R_1 = 22$ KΩ, $R_2 = 560$ KΩ, o diodă de tip D7J și un ampermetru de 100 μA. Comutatorul K este un buton de sonerie.

Raportul R_1/R_2 are o valoare mai mică de 1/25, ceea ce face ca diferența între U_x și U'_x să fie sub 0,01 U_x.

Rezistențele celulei ce pot fi măsurate sînt prezentate în tabela 2. Aplicînd relația (3) la montajul nostru, reprezentarea grafică $1/R = \Delta = f(i_M)$ are alura din figura 3. Dat fiind că relația $R_x = f(i_M)$ este afectată de mulți factori aleatorii, se recomandă trasarea unei curbe de etalonare.

Tabela 2

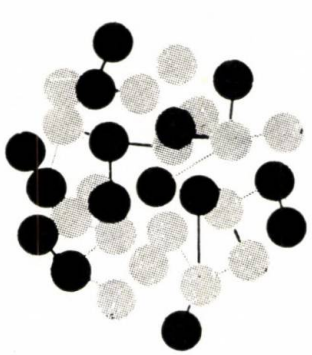
VALORILE LUI R_x MĂSURABILE CU MONTAJUL REALIZAT

U (V)	82,5	220	586
R (KΩ)	10—3 000	60—8 000	200—22 000

Folosind o celulă cu electrozi de platină platinată cu suprafață de 0,75 cm^2, situați la 2,0 cm distanță, cele trei domenii pot fi folosite pentru măsurători de apă de robinet, ($U = 82$ V, $i \simeq 40$—60 μ A), apă distilată, ($U = 220$ V, $i \simeq 20$—50 μA) apă bidistilată și apă deionizată, ($U = 580$V, $i \simeq 3$—30 μA), raportul conductibilităților probelor folosite de autor fiind apă deionizată : apă bidistilată : apă distilată : apă de robinet = 1:3:25:150 (apa deionizată obținută din instalație cationit „Vionit CS-1 — "anionit „Vionit AT-1 produse de C. C. Victoria; apa bidistilată din bidistilator de sticlă „pyrex", cu $KMnO_4$ în primul balon, cu culegere în atmosferă; apa distilată din distilator de sticlă „pyrex" cu doi electrozi de oțel inoxidabil conectați la rețea).

Bibliografie

1. Korenman, I. M. Chimia analitică a concentrațiilor mici, Editura tehnică, 1969, p. 157.
2. Keked y, L. Analiza fizico-chimică, Editura didactică și pedagogică, 1969, p. 185.



St. Teodorescu și H. Bodnărescu

Contribuții la analiza geometriei suprafeței de schimb de căldură în cazul aparatelor de schimb de căldură de tip spiroidal

Considerații asupra aparatelor de schimb de căldură, cu analiza critică comparativă a aparatelor de schimb de căldură spiroidale

În industrie se întîlnește o gamă foarte variată de schimbătoare de căldură, cu diverse suprafețe de schimb de căldură, cu diverse soluții constructive etc. Cele mai răspîndite sînt schimbătoarele de căldură tubulare, care acoperă circa 80% din schimbătoarele de căldură folosite.

În ultimul timp, însă, în urma dezvoltării tehnologiei de fabricație și a metalurgiei, prin realizarea de oțeluri cu limite de curgere mari, s-a ivit posibilitatea de a se trece la fabricarea schimbătoarelor de căldură de tip spiroidal care au fost concepute și realizate prima dată în Suedia. Datorită avantajelor sale față de schimbătoarele clasice, în ultimul timp acestea au început să se impună în fața celor clasice. Pentru a ilustra dinamica dezvoltării și introducerii acestui tip de aparat în practică, se menționează faptul că de la data introducerii lor sub formă de utilaje noi, în decurs de numai 10 ani s-a ivit necesitatea standardizării lor.

În prezent, sînt standardizate după principalele standarde internaționale, (A.P.I., GOST 12067—66, B.S.). Acest tip de aparat este standardizat pentru funcția de condensatoare, răcitoare și schimbătoare de căldură, pentru gama tipodimensională $F = 2{,}5—100$ m² și pentru presiunea nominală din ce în ce mai mare. În momentul de față pînă la $p_N = 40$ kgf/cm².

La noi în țară, acest tip de aparat nu este inclus în STAS-ul oficial, el fiind standardizat în conformitate cu normele departamentale întocmite de I.C.P.U.C.R.-București și U.Z.U.C.-Ploiești din M.I.C.M.

În cele ce urmează, se analizează principalele avantaje ale schimbătorului de căldură spiroidal.

Randamentul volumetric al schimbătorului de căldură spiroidal este mai mare decît al celor tubulare, după cum rezultă din analizele efectuate de către firmele constructoare.

Greutatea unui schimbător de căldură spiroidal, față de cel tubular, cu aceeași suprafață de schimb de căldură, este de asemenea mai mică.

Suprafață ocupată de un schimbător de căldură spiroidal, față de cel tubular, este mai mică la aceeași suprafață de schimb de căldură. Deci, schimbătorul de căldură spiroidal prezintă o compactitate mai mare față de cel tubular.

În schimbătorul spiroidal se realizează ușor viteze mari pentru lichid (pînă la 2 m/s) și pentru vapori de gaze (pînă la 20 m/s). Datorită vitezelor mari, a mișcării curbilinii și a realizării curgerii în contracurent 100% a lichidului, se realizează coeficienți mari de transmitere a căldurii. La capitolul III se demonstrează că numai în urma curgerii curbilinii coeficientul de schimb de căldură este cu circa 40% mai mare, decît coeficientul de schimb al schimbătoarelor tubulare.

În schimbătoarele de căldură spiroidale nu există variații bruște ale vitezei, și din acest motiv rezistența lor hidraulică este mai mică, decît a celor tubulare, la viteze egale ale fluidului.

În comparație cu celelalte schimbătoare de căldură, depunerea impurităților este mai puțin accentuată la schimbătorul de căldură spiroidal, decît la cel tubular, din următoarele cauze:

A. *Efectul forțelor centrifuge, combinat cu variația vitezei pe secțiune*

Se știe din mecanică că viteza fluidului pe direcția radială, la o curgere circulară (se poate aproxima curgerea spirală pe o porțiune mică cu cea circulară), variază conform triunghiului din figura 1. În partea de sus a spiralei forțele gravitaționale vor conlucra cu cele centrifuge și vor evita sedimentarea pe porțiunea AB, iar jos, viteza mai mare la exterior pe porțiunea DC, va ajuta la spălarea depunerilor ce tind să se depună sub acțiunea greutății și a forței gravitaționale.

B. *Efectul măririi vitezei prin îngustarea secțiunii*

Dacă se depun pe peretele unei secțiuni a canalului spiral anumite produse, secțiunea îngustîndu-se conform legii, continuității, crește viteza fluidului, deci și efectul de spălare.

Din toate aceste considerații rezultă că schimbătorul de căldură spiroidal este supus la un proces de autocurățire.

Deci, coeficientul de transmisie a căldurii se menține la valori ridicate și în timpul funcționării, fiind puțin influențat de murdărie.

Acest tip de schimbător se demontează repede și se curăță ușor prin spălare cu jet de apă, mai ales dacă fluidele ce circulă prin el dau depuneri moi, mîloase, deci folosirea lor este recomandabilă pentru preîncălzirea țițeiului.

Aceste schimbătoare de căldură au în momentul de față următoarele limite de funcționare care le limitează utilizarea.

Diametrul maxim al corpului este de 1500 mm, corespunzînd la o presiune maximă de 10 kgf/cm². Aceasta din cauză că la depășirea acestor dimensiuni și presiuni se pierde etanșeitatea spirelor, ca urmare a deformării capacului. În afară de aceasta, la dimensiuni mai mari, grosimea membranei este mai mare, ceea ce duce la creșterea greutății aparatului. De altfel, din graficul din figura 6 se observă că, în limitele de variație între 35 și 60 m² a suprafeței de schimb de căldură, schimbătorul de căldură spiral prezintă cele mai mari avantaje, față de cel tubular.

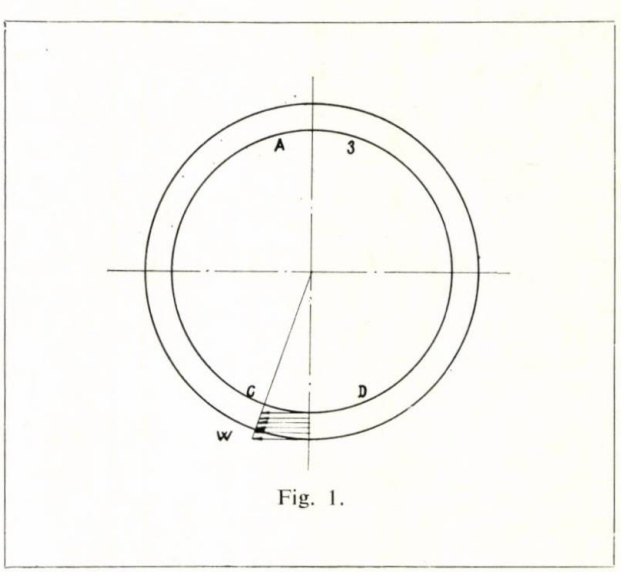


Fig. 1.

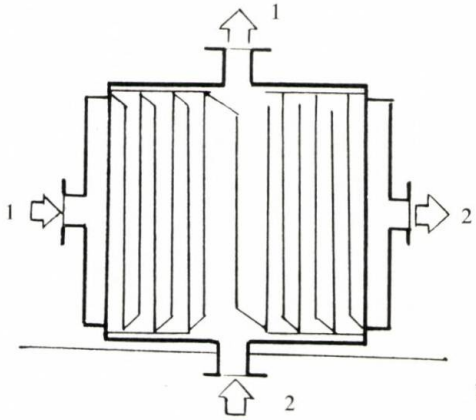


Fig. 2.

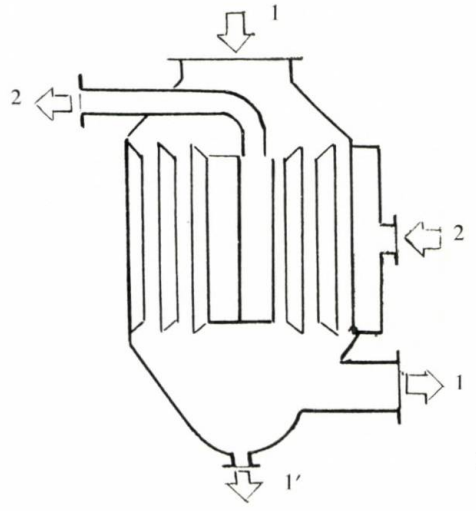


Fig. 3.

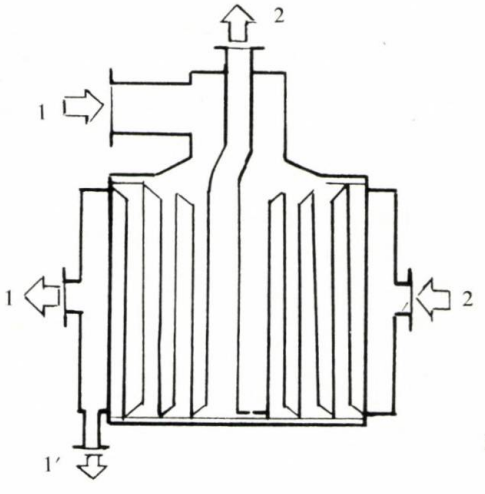


Fig. 4.

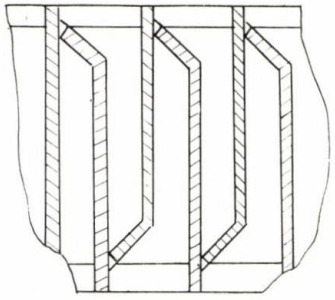


Fig. 5.

I. Elemente constructive funcționale specifice schimbătoarelor de căldură spiroidale

Aparatele de schimb de căldură spiroidale se tipizează în trei tipuri de bază.

Tip I. Aparate de schimb de căldură lichid-lichid.

Tip II. Condensatoare pentru condensarea aburului.

Tip III. Condensatoare pentru vapori sau pentru amestec de vapori și gaze.

Primul tip este reprezentat în figura 2. Cele două fluide vehiculează continuu în contracurent, condiții care îi asigură o mare eficiență a schimbului de căldură. Această construcție nu permite nici o contaminare între cele două fluide, ele nedepinzînd de etanșeitatea dintre membrana-silfon spirală și discurile laterale. În general, se obișnuiește ca fluidul cald să fie introdus central. În acest caz, pierderile de căldură prin exteriorul aparatului sînt reduse la minimum. Dacă situații speciale impun ca fluidul cald să fie introdus prin exterior, atunci se prevede o izolare termică corespunzătoare.

Tipul II este reprezentat în figura 3. Acest aparat este construit pe principiul contracurentului în cruce și, funcționează pe principiul condensatoarelor de suprafață. Circuitul mediului de răcire parcurge spirala în sens radial, în timp ce vaporii de abur parcurg spirala în sens longitudinal. În acest mod se realizează o cădere de presiune maximă pentru circuitul de răcire și o cădere de presiune minimă pentru circuitul de abur. Sensul de deplasare a aburului este pe verticală, condiție care asigură facilitarea colectării condensatului. Constructiv se observă dispariția discurilor laterale și adaptarea formei inferioare a corpului sub formă de trunchi de con, în scopul de a colecta condensatul.

Tipul III este reprezentat în figura 4. În cazul acestui aparat se observă adaptarea contracurentului în cruce de tip modificat. Amestecul de fază gazoasă, vapori și gaz este introdus central, prin orificiul inelar, și parcurge spirala în sens radial, de la interior către exterior. Evacuarea se face prin două racorduri, un racord radial pentru faza remanent gazoasă și un racord axial periferic pentru condens.

Circuitul de răcire este parcurs, de asemenea, în direcția radială în limita suprafeței spiroidale, cu intrare pe diametru și ieșire prin orificiul central. Constructiv, se constată și în acest caz următoarele modificări:

— menținerea discului inferior;

— adaptarea tronconică cu racord telescopic pentru partea superioară.

Pentru toate tipurile elementul caracteristic principal al aparatelor de schimb spiroidale, se poate socoti membrana dublă spirală. Aceasta este realizată din oțeluri de calitate superioară, cu limita de curgere ridicată. Membrană spirală realizează cele două circuite printr-o îmbinare prin sudură cu tabla îndoită în verif.

Sistemul de realizare este indicat în figura 5.

Se vede că realizarea în verif etanșează perfect cele două sisteme. Scăpări în direcția radială, în limita suprafeței membranei spirale, garnitură disc lateral, nu pot avea loc decît de la spiră la spiră, între elementele aceluiași sistem. În plus, nu există fenomen de bridaj, deoarece fiecare element de spiră S și S^1 nu sînt asamblate decît la un cap. Deci, nu există dilatări termice împiedicate.

Îmbinarea sudată de la un capăt dintre spirele S și S^1 este de tipul cu sudura în unghi retrasă, în raport cu muchia de etanșare, care se sprijină pe garnitura discului lateral. Această îmbinare sudată a celor două membrane spirale înfășurate rigidizează membrana spirală care etanșează în raport cu garnitura discului, reducînd la minimum scăpările radiale pentru fiecare din sisteme.

Ca o soluție constructivă caracteristică, întîlnită de asemenea la toate aparatele spiroidale, se menționează întrebuințarea șuruburilor ochi. Această soluție constructivă este impusă de dubla cerință, de a se asigura o presiune specifică de etanșare cît mai uniformă în lungul circumferinței spirale și condiții de montaj cît mai bune. Se menționează că din cauză că la presiunea de etanșare necesară pentru etanșarea garniturii flanșei, se mai adaugă și forța de etanșare, necesară pentru etanșarea membranei dubles pirale. Din aceasta cauză, șuruburile vor avea dimensiuni mai mari, decît șuruburile normale rezultînd prin extrapolarea standardelor în vigoare.

În sfîrșit, ca forța de strîngere din șuruburi să dezvolte etanșeitate în lungul întregii lungimi desfășurate a spiroidei, în toate cazurile discurile laterale se realizează sub forma

unor construcții de rigiditate ridicată, care împiedică arcuirea prin practicarea unui ring și creste radiale de rigidizare. Această soluție constructivă este întîlnită în toată literatura studiată, și, ca urmare, a fost adoptată în toate realizările cunoscute.

II. Elemente caracteristice de calcul tehnologic specifice aparatelor de schimb de căldură spiroidale

1. *Generalități. Schema de calcul*

În literatura de specialitate sînt indicate foarte puține date privind calculul tehnologic al acestor tipuri de aparate de schimb de căldură. În lucrarea [1] sînt date exemple de calcul pentru a căror rezolvare se folosesc relațiile generale ale transmisiei de căldură. În lucrarea [2] sînt folosite relații de calcul criteriale determinate experimental pe un stand de probă, de către un colectiv de la I.P.C.U.C.R.-București, relații care se aseamănă cu cele propuse de firma Rosenblats-Suedia.

Schematizat, calculul tehnologic include următoarele etape:

— Stabilirea pentru cele două circuite a datelor de calcul (debite, presiuni, temperaturi; intrare, ieșire, medie și reduse, viscozități cinematice, entalpii, conductibilități termice, densități, capacități calorice medii, viteze.

— Calculul lățimii spirei — suprafeței de schimb spiroidale.

— Calculul debitului din sistemul (circuitul) considerat, inclusiv verificarea vitezei.

— Calculul coeficientului parțial de transmisie a căldurii.

— Calculul coeficientului de murdărire.

— Calculul coeficientului global de transmisie (K_s).

— Calculul suprafeței de schimb de căldură.

— Determinarea principalelor dimensiuni ale aparatului de schimb de căldură de tip spiroidal.

— Calculul căderilor de presiune pe cele două sisteme.

2. *Considerații asupra calculului tehnologic*

Asupra calculului tehnologic se pot face următoarele considerații și precizări în ceea ce privește elementele de calcul specifice:

a. În majoritatea etapelor de calcul sînt folosite formule clasice din teoria transmisiei de căldură.

b. Similar cazului aparatelor de schimb de căldură tip țeavă în țeavă, toți parametrii de calcul sînt determinați univoc, folosind relații stabilite pe bază de calcule analitice, fără a se recurge la ipoteze.

c. Coeficientul de schimb de căldură care pentru cazul general se determină cu formula:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta_p}{\lambda_p} + \frac{1}{\alpha_2} + \Sigma R} \qquad (1)$$

în cazul aparatelor de tip spiroidal se determină cu formula particularizată:

$$K_s = \frac{1}{\frac{d_{es}^{0,2}}{0{,}0302}\left[\frac{d_{es_1}^{0,8}}{\alpha_1 W_1^{0,8} P_{r_1}^{0,38}} + \frac{d_{es_2}^{0,8}}{\alpha_2 W_2^{0,8} P_{r_2}^{0,38}}\right] + \frac{\delta P_s}{\lambda_{ps}} + \Sigma R} \qquad (2)$$

în care indicii 1), respectiv 2) definesc cele două sisteme;

$\alpha_1 (\alpha_2)$ sînt coeficienți de film pentru sistemele 1, respectiv 2;

$\delta_p (\delta_{ps})$ — grosimea peretelui;

$\lambda_p (\lambda_{ps})$ — conductibilitatea termică a peretelui;

ΣR — rezistența termică a depunerilor;

$d_{es} = d_{e_1 s} = d_{e_2 s}$ — diametrul echivalent al canalului dat de formulele:

$$de = \frac{4s}{2(B + b)} \text{ (m)} \qquad (3)$$

care pentru $B \gg b$ devine:

$$de = 2b \text{ (m)} \qquad (4)$$

unde:

b este lățimea canalului spiral $10 \div 30$, (mm);

B — lățimea spiralei ($1000 \div 2000$), (mm);

$\eta_1 (\eta_2)$ — viscozitățile dinamice pentru sistemele 1, respectiv 2;

$W_1 (W_2)$ — vitezele pentru cele două sisteme 1, respectiv 2;

$Pr_1 (Pr_2)$ — coeficienții lui Prandtl determinați cu formula generalizată:

$$Pr_1 (Pr_2) = Pr_i = \frac{3\,600\ C_{pi} \cdot i \cdot g}{i} \qquad (5)$$

în care:

(C_{pi}), (C_{p_1}) sau (C_{p_2}) este căldura specifică la temperatura medie pentru sistemele 1, respectiv 2, kcal/kg°C;

$\lambda_i = (\lambda_1$ sau $\lambda_2)$ — conductibilitatea termică a fluidului la temperatura medie pentru sistemele 1 și 2, kcal inch°C — determinați cu formula:

$$\lambda_i = (\lambda_1 \text{ sau } \lambda_2) = \frac{0{,}1008}{\rho_i}(1 - 0{,}00054\ t_{Mi}) \qquad (6)$$

unde:

$\rho_i = (\rho_1$ sau $\rho_2)$ este densitatea la 15° pentru sistemele 1, respectiv 2;

$t_{Mi} = (t_{M_1}$ sau $t_{M_2})$ — temperatura medie pentru sistemele 1, respectiv 2.

d. Pe baza unor dezvoltări analitice se demonstrează că:

$$K_s = 1{,}4\ K_T \qquad (7)$$

unde:

K_s este coeficientul global de transmisie a căldurii pentru aparatele de schimb de căldură spiroidale;

K_T — coeficientul global de transmisie a căldurii pentru aparatele de schimb de căldură tubulare.

e. Lățimea spiralei se determină cu formula:

$$B = \frac{D_{vTi}}{3600\ W_i\ b}, \text{ (m)} \qquad (8)$$

în care:

D_{vTi} este debitul volumetric la temperatură maximă pentru oricare din cele două sisteme, (m³/h);

W_i — viteza pentru sistemul cu debit maxim, (m/s);

f. Suprafața de schimb de căldură se determină cu formula:

$$F = \frac{Q}{K_s \Delta t_{\log}} = \frac{Q}{K_s \frac{t_2 - t_1}{2{,}3 \log \frac{t_2}{t_1}}} \text{ (m}^2\text{)} \qquad (9)$$

unde:

Q este cantitatea de căldură ce trebuie schimbată, (kcal/h);

g — calculul principalelor elemente dimensionale, comportă:

— calculul lungimei spirei L care se determină cu formula:

$$L = \frac{F}{2B} \text{ (m)} \qquad a)$$

— calculul diametrului orificiului central care se determină cu formula:

$$do = max\ do_1 \text{ sau } do_2 \text{ (m)} \qquad b) \qquad (10)$$

în care do_1 și do_2 se determină conform indicațiilor din aliniatul IV.

— Calculul parametrului de calcul (x) se face conform ecuației (26).

— Calculul numărului de spire N_T se face folosind nomograma din figura 10.

— Calculul diametrului exterior al membranei Achimedrice se face conform ecuației (29).

III. Considerații tehnico-economice privind aparatele de schimb de căldură de tip spiroidal

O analiză tehnico-economică poate constitui ea însăși obiectul unui articol, totuși, în scopul completării prezentului articol s-a considerat indicat a se întregi cu prezentarea foarte rezumativă a principalelor aspecte tehnico-economice comportînd:

— analiza comparativă a greutăților;
— analiza comparativă a randamentelor volumetrice și de suprafețe de montaj;
— stabilirea coeficienților exponențiali de transpunere.

1. *Analiza comparativă a greutăților*

S-au luat drept bază:
— aparatele de schimb de căldură tubulare standardizate conform normei sovietice H 458—50;
— aparatele de schimb de căldură spiroidale standardizate conform GOST 12.067—66.

Aplicînd — pentru aparatele de schimb de căldură tubulare — coeficienți de corecție a greutății, în scopul aducerii la aceeași presiune nominală standard pentru cele două sisteme și la aceleași suprafețe, ca în cazul aparatelor de tip spiroidal, s-au calculat [3], în domeniul de variație a suprafeței de schimb de căldură (F), greutățile pentru cele două tipuri de aparate de schimb de căldură, precum și reducerea procentuală de greutate.

Legile de variație sînt reprezentate în nomograma din figura 6.

2. *Analiza comparativă a randamentelor volumetrice și de suprafețe de montaj*

Considerînd aceleași elemente de referire (norma H 458—50 și GOST 12.067—66) și folosind dezvoltări matematice elementare, s-a construit nomograma din figura 7.

În această nomogramă sînt reprezentate, în cîmpul de variație a suprafeței (F), variația volumelor și a suprafețelor de montaj, precum și reducerea procentuală de greutate pentru cele două tipuri de aparate de schimb de căldură (spiroidal și cu fascicul tubular).

Randamentele volumetrice și de suprafețe de montaj, pentru ambele tipuri de aparate, se obțin direct din împărțirea valorilor absolute la suprafețele aferente.

3. *Stabilirea coeficienților exponențiali de transpunere*

Se cunoaște faptul că greutățile, costurile de montaj, costurile totale sau orice altă mărime semnificativă poate fi determinată în funcție de un factor condițional de bază determinant, de exemplu capacitatea.

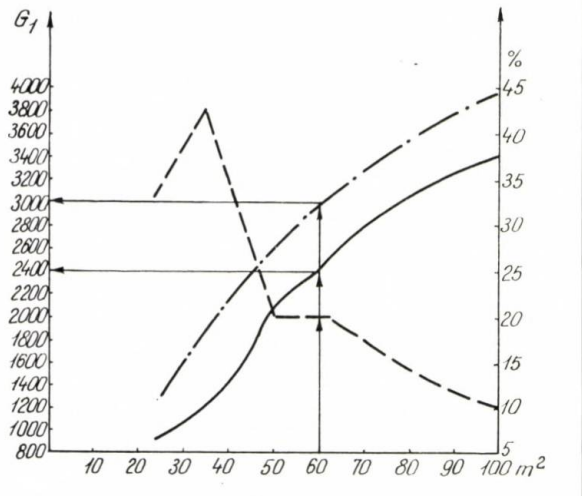


Fig. 6:
——— greutatea schimbătorului de căldură spiroidal;
—·— greutatea schimbătorului de căldură cu cap flotant;
— — — reducerea procentuală de greutate.

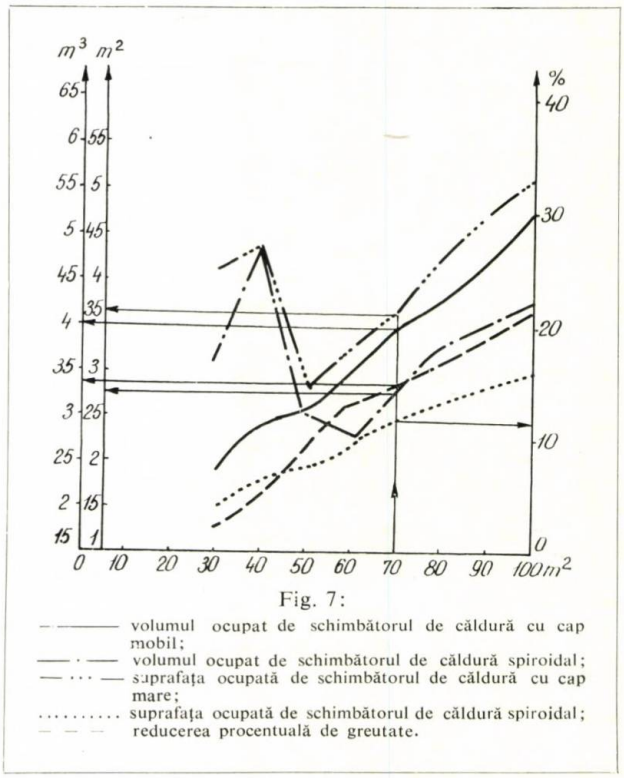


Fig. 7:
– – ——— volumul ocupat de schimbătorul de căldură cu cap mobil;
——·—— volumul ocupat de schimbătorul de căldură spiroidal;
— ··· — suprafața ocupată de schimbătorul de căldură cu cap mare;
..... suprafața ocupată de schimbătorul de căldură spiroidal;
– – – reducerea procentuală de greutate.

În general, legile de variație sînt legi exponențiale de forma:

$$Y_2 = Y_1 \left(\frac{x_2}{x_1}\right)^a \qquad (11)$$

Valoarea medie a coeficientului exponențial (a) este în majoritatea cazurilor egal cu 0,6, de unde, în practică, legea este cunoscută și sub denumirea de „regula puterii șasezecimi".

În realitate, coeficientul exponențial „a" are diverse valori specifice.

Considerînd, în cazul aparatelor de schimb de căldură spiroidale, suprafețele și greutățile aferente conform GOST 12.067—66 se găsește că pentru acest tip de aparat coeficientul exponențial „a" are valorile:
$a_{min} = 0{,}340$ corespunzînd limitei inferioare ($F = 25$ m²);
$a_{max} = 0{,}463$ corespunzînd limitei superioare ($F = 100$ m²);
$a_{med} = 0{,}415$;

IV. Analiza specială privind calculul geometriei aparatelor de schimb de căldură de tip spiroidal

1. *Aspectele particulare și stadiul actual al problemei*

Spre deosebire de aparatele de schimb de căldură clasice, tip țeavă în țeavă și cu fascicul tubular, schimbătoarele de căldură de tip spiroidal prezintă unele particularități și aspecte proprii.

Geometria formei, în cazul tuturor tipurilor de aparate de schimb de căldură, era univocă și sub aspect matematic. Elementele dimensionale se stabileau în mod foarte simplu, în funcție de:

— ordinul de mărime a suprafeței de schimb de căldură;
— dimensiunile impuse de gama tipodimensională pentru materialul tubular și parametrii de calcul tehnologici.

În cazul special al aparatelor de schimb de căldură de tip spiroidal, alături de dificultățile impuse de parametrii tehnologici ai schimbului de căldură, intervin și o serie de factori legați chiar de geometria specială a suprafeței de schimb de căldură. Ținînd seamă de simetria prezentată în direcția meridională, rezultă că problemele dificile ale geometriei formei sînt legate de forma în secțiunea transversală a suprafeței de schimb de căldură, care este o curbă spiroidală de tipul spiralei lui Arhimede. Astfel definită problema, se va trece la efectuarea analizei acestei curbe geometrice.

De la început se menționează că problemele legate de acest aspect nu sînt indicate în literatura de specialitate decît sub forma finală concentrată și unică, în care se dă expresia numărului de spire pentru o curbă de lungime dată L.

În lucrarea de față s-a reconstituit baza analitică de calcul al acestei formule. În continuare s-a extins problema, construind și o nomogramă de tipul cu scări aliniate de ordinul III forma I canonică. Se menționează că, în această extrapolare a analizei, s-au folosit elemente de calcul clasice. Totuși, ținînd seamă de faptul că aceste calcule sînt îndeobște puțin cunoscute, ele au fost prezentate în extenso.

2. *Principiile calculului geometriei dimensionale a spiralei duble a lui Arhimede, cu două centre*

Pentru a realiza cele două sisteme care definesc aparatul de schimb de căldură, după cum reiese evident, trebuie trasate două spirale arhimedice decalate între ele la un pas t. Dimensiunile acestui pas rezultă din calculul tehnologic prezentat în aliniatul II.

Pentru găsirea unei expresii analitice atît pentru cele două spirale, cît și, în final, pentru numărul de spire corespunzătoare unei lungimi date, trebuie determinate sau abordate în succesiune aspectele tratate în subcapitolele următoare:

A. Construcția spirelor, inclusiv calculul unor parametrii necesari trasării.

B. Coordonatele punctelor de intersecție.

C. Razele semicercurilor spirale.

D. Calculul lungimii semicercurilor spiralelor și al lungimii totale.

E. Calculul numerelor de spire pentru spiralele S și S^1 sub forma teoretică.

F. Particularizarea unei formule simplificate pentru calculul numărului de spire.

G. Calculul diametrului schimbătorului de căldură de tip spiroidal în funcție de numărul de spire determinate în funcție de lungime.

A. *Calculul unor parametri ai spiralelor arhimedice cu două centre S și S^1.*

a. Construcția spiralei S și a spiralei S^1, conform figurii 8. Se consideră, în raport cu reperul *xoy*, punctele:

$$C_1\left(0, \frac{d}{2}\right),\ C_2\left(0, -\frac{d}{2}\right),\ O_1\left(0, \frac{t}{2}\right),\ O_2\left(0, -\frac{t}{2}\right)$$

Se construiește semicercul de centru C_1 și diametrul $OM_1 = d$ (cu $M_1 \xi Oy_+$); cu centrul O_2 și raza $R_2 = O_2M_2$, se construiește semicercul de diametrul M_1M_2 (cu $M_2 \in Oy_-$); cu centrul O_1 și raza $R_3 = O_1M_2$, se construiește semicercul de diametru M_2M_3 (cu $M_3 \in Oy_+$), ...; cu centrul O_1 și razele $R_{2n-1} = O_1M_{2n-2}$ se construiește semicercul de diametru $M_{2n-2}M_{2n-1}$ (Cu $M_{2n-1} \in Oy_+$); cu centrul O_2 $R_{2n} = O_2M_{2n-1}$ se construiește semicercul de diametru $M_{2n-1}M_{2n}$ (cu $M_{2n} \in Oy_-$).

Construcția se oprește la un număr par de puncte. M_i ($i = 1, 2, \ldots 2n$) din motive de simetrie.

Există, evident, relațiile:

$$\left.\begin{aligned} M_1, M_3, \ldots, M_{2-n1} &= S \cap Oy + \quad (a)\\ M_2, M_2, \ldots, M_{2n} &= S \cap Oy - \quad (b)\\ M_1, M_2, \ldots, M_{2n} &= S \cap Oy \quad (c)\end{aligned}\right\} \qquad (11)$$

n reprezintă, deci, numărul punctelor de intersecție a spiralei S cu axa Oy (excluzînd originea).

În mod analog, folosind inițial centrul C_2; se construiește spirala S^1; s-au notat conform figurii 8.

$$\begin{aligned} N_1, N_3, \ldots, N_{2n-1} &= S^1 \cap Oy - \quad (a)\\ N_2, N_4, \ldots, N_{2n} &= S^1 \cap Oy + \quad (b)\\ N_1, N_2, \ldots, N_{2n} &= S^1 \cap Oy \quad (c)\end{aligned} \qquad (12)$$

B. *Coordonatele punctelor $M_1, M_2, \ldots M_{2n}$ și $N_1 N_2 \ldots N_{2n}$.*

Dacă se adoptă notațiile:

$$M_1(O, y_1),\ M_2(O, y_2),\ M_3(O, y_3)\ldots,\ M_{2n-1}(O, y_{2n-1}),\ M_{2n}(O, y_{2n})$$

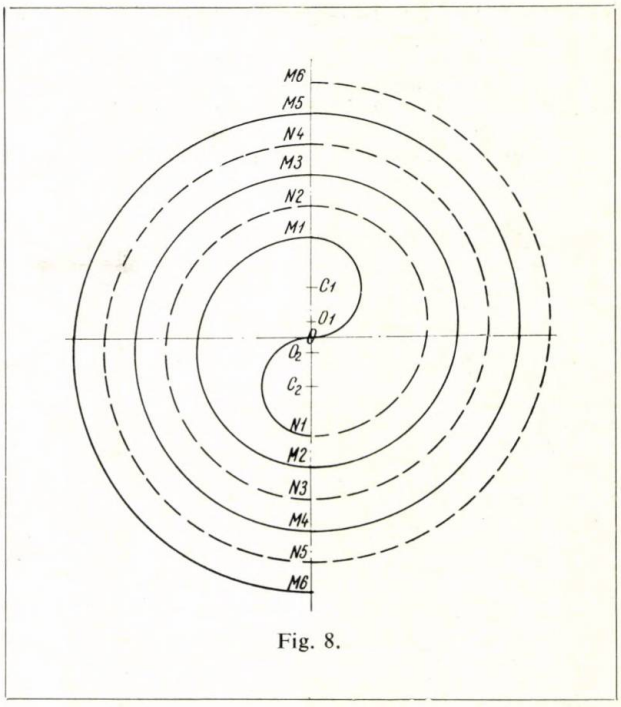


Fig. 8.

și:

$$N_1(O, y^1),\ N_2(O, y_2^1), \ldots,\ N_{2n-1}(O, y_{2n-1}^1),\ N_{2n}(O, y_{2n}^1)$$

cu referire la notațiile din figura 8, se pot scrie următoarele relații:

$$\begin{aligned} y_1 &= d \ a)\ y_3 = d + 2t \ b)\ y_{2n-1} = d + 2(n-1)\,t \ c)\\ y_2 &= -(d + t),\ d)\ y_4 = -(d + 3t).,\ e)\\ y_{2n} &= -[d + (2n-1)\,t]\ f)\end{aligned} \qquad (13)$$

În mod analog, se deduce $y_1^1 = -d$, g) etc.

C. *Razele semicercurilor spirale S și S^1.*

Considerînd toate elementele geometrice definite în cadrul aliniatelor anterioare, se pot exprima razele de curbură a tronsoanelor spiralelor arhimedice cu formulele:

$$R_1 = C_1M_1 = \frac{d}{2} \quad (a)$$

$$R_3 = O_1M_1 = O_1M_3 = d + \frac{t}{2} = t, \quad (b) \qquad (14)$$

$$R_{2n-1} = O_1M_{2n-2} = O_1M_{2n-1} = d + \frac{t}{2} + (2n-3)\,t \quad (c)$$

$$R_2 = O_2M_1 = O_2M_2 = d + \frac{t}{2}, \quad (a)$$

$$R_4 = O_2M_3 = O_2M_4 = d + \frac{t}{2} + 2t, \quad (b) \qquad (15)$$

$$R_{2n} = O_2M_{2n-1} = O_2M_{2n} = d + \frac{t}{2} + (2n-2)\,t \quad (c)$$

cu ($n = 1, 2 \ldots, n$)

Analog: $R_1^1 = C_2N_1 = \frac{d}{2}$, (d) etc. ...

D. *Calculul lungimilor spiralelor S și S^1.*

O dată razele parțiale determinate din relațiile stabilite pe proprietățile geometrice evidente, se pot scrie expresiile lungimilor spiralelor cu formulele:

$$\pi R_1 = \pi \frac{d}{2} = \pi d - \frac{1}{2}\pi t + \frac{\pi}{2}(t - d) \quad (a)$$

$$\pi R_3 = \pi d + \frac{\pi t}{2} + \pi t = \pi d + \frac{3\pi t}{2} \quad (b) \qquad (16)$$

$$\vdots$$

$$\pi R_{2n-1} = \pi d + \frac{\pi t}{2} + (2n - 3)\pi t = \pi d + \frac{4n - 5}{2}\pi t \quad (c)$$

cu $n = 2, 3, \ldots n$ și:

$$\pi R_2 = \pi d + \frac{1}{2}\pi t \quad (a) \qquad (17)$$

$$\pi R_4 = \pi d + \frac{5}{2}\pi t \quad (b)$$

$$\vdots$$

$$\pi R_{2n} = \pi d + \frac{4n - 3}{2}\pi t \quad (c)$$

cu $(n = 1, 2, \ldots n)$

Prin sumare algebrică simplă, se obțin lungimile totale pentru cele două spirale conjugate cu formulele:

$$L = \frac{1}{2}\pi t - \frac{1}{2}\pi d + \sum_1^n{}_n \left(\pi d + \frac{4n - 5}{2}\pi t\right) + \sum_1^n{}_n \left(\pi d + \frac{4n - 3}{2}\pi t\right) \quad (a)$$

$$L = \frac{1}{2}\pi t - \frac{1}{2}\pi d + 2\pi n d + \sum_1^n{}_n 4n\pi t - \sum_1^n{}_n 4\pi t \quad (b)$$

$$L = \frac{4n - 1}{2}\pi d + 4\pi t \sum_1^n{}_n n - 4\pi n t + \frac{1}{2}\pi t =$$

$$= \frac{4n - 1}{2}\pi d + 4\pi t \frac{n(n + 1)}{2} - 4\pi n t + \frac{1}{2}\pi t \quad (c) \quad (18)$$

$$L = \frac{4n - 1}{2}\pi d + \frac{1}{2}\pi t (4n^2 - 4n + 1) \quad (d)$$

sau:

$$L = \frac{4n - 1}{2}\pi d + \frac{1}{2}\pi t (2n - 1)^2 \quad (e)$$

$$L = \frac{2(n - 1) + 1}{2}\pi d + \frac{(2n - 1)^2}{2}\pi t \quad (f)$$

Evident, lungimea spiralei S^1 este $L^1 = L$ (19)

Lungimea ambelor spirale este:

$$L_T = 2L = \pi d + 2(2n - 1)\pi a + (2n - 1)^2 \pi t \quad (20)$$

E. *Numărul N de spire a spiralei S*

Penultima treaptă a calculului stabilește expresia teoretică a numărului de spire desfășurate după o volută arhimedică corespunzătoare unei lungimi L date. Ea se determină pe baza următoarelor dezvoltări:

Dacă se consideră spiralele spiroidei S:

$\widehat{OM_1M_2}$, $\widehat{M_2M_3M_4}$, ... $\widehat{M_{2n-2}M_{2n-1}M_{2n}}$ cu $(M_0 \equiv 0)$ atunci numărul de spire N al spiralei S este $N = n$.

Dacă se consideră și spiroida S^1, atunci numărul total de spire (ale ambelor spirale) este:

$$N_t = 2n \qquad (21)$$

Înlocuind pe n dat de (21) în relația (20) se obține:

$$L_T = 2L = \pi d + 2(N_t - 1)\pi d + (N_t - 1)^2 \pi t \quad (22)$$

Relația 22 rezolvată în raport cu N_t dă:

$$N_t = \sqrt{\frac{2L}{\pi t} + \frac{d^2}{t^2} - \frac{d}{t}} - \left(\frac{d}{t} - 1\right) \quad (a) \qquad (23)$$

sau:

$$N_t = \sqrt{\frac{L_T}{\pi t} + \frac{d^2}{t^2} - \frac{d}{t}} - \left(\frac{d}{t} - 1\right) \quad (b)$$

F. *Particularizarea unei forme simplificate pentru calculul numărului de spire*

Ținînd seamă de forma complicată pentru calculul numărului de spire dat de formula 23 în literatură [1] se găsește dată o formulă mai simplificată, care se determină considerînd parametrul de calcul x dat de formula (26). Dacă în (23) se adaugă sub radical $\frac{1}{4}$ și apoi se scade $\frac{1}{2}$ în afară de radical se obține:

$$N_t \approx \sqrt{\frac{2L}{\pi t} + \left(\frac{d}{t} - \frac{1}{2}\right)^2} - \left(\frac{d}{t} - \frac{1}{2}\right) \qquad (24)$$

Dacă se notează $d = \frac{d_0}{2}$ ecuația (24) devine:

$$N_t \approx \sqrt{\frac{2L}{\pi t} + \frac{1}{4}\left(\frac{d_0}{t} - 1\right)^2} - \frac{1}{2}\left(\frac{d_0}{t} - 1\right) \qquad (25)$$

Se notează:

$$x = \frac{1}{2}\left(\frac{d_0}{t} - 1\right) \qquad (26)$$

Se introduce (26) în (25).

Prin operații algebrice simple se obține formula simplificată de calcul al numărului de spire:

$$N_t = \sqrt{\frac{2L}{\pi t} + x^2} - x. \qquad (27)$$

G. *Calculul diametrului D al recipientului*

În final, în funcție de parametri calculați la subcapitolele anterioare, se pot stabili dimensiunile aparatului spiroidal cu formulele deduse direct:

$$D_m = 2\,|\,y_{2n}\,| = 2d + 2(2n - 1)t \quad (a) \qquad (28)$$

Care capătă forma:

$$D_m = 2d + 2(N_t - 1)t = d_0 + 2t(N_t - 1) \quad (b)$$

La diametrul mediu D_m al cilindrului care este tangent la linia mediană a spiralei, se adaugă grosimea unei spirale h pentru a se determina diametrul interior al recipientului:

$$D_i = D_m + 4 = d_0 + 2t(N_t - 1) + h. \qquad (29)$$

3. *Calculul și construcția unor nomograme pentru calculul principalelor elemente ale geometriei — numărul de spire N_t și diametrul d_0*

În scopul de a se da un caracter cît mai aplicativ în lucrare, s-au calculat și s-au construit două nomograme pentru calculul lui N_t și d_0. S-a căutat ca această problemă să fie prezentată la un nivel cît mai ridicat construind o nomogramă cu scări aliniate de ordinul III forma I-a canonică. În cele ce urmează sînt redate amănunțit toate elementele care s-au folosit în construirea și calculul nomogramei.

A. *Baza analitică și limitele variaționale pentru nomograma de calcul al lui* N_t

Pentru construcția nomogramei s-a folosit relația (28) ce se poate scrie sub forma:

$$N_t^2 + 2\ N_t\ x = \frac{2L}{\pi t} = 0 \qquad (30)$$

Pentru aparatele de schimb de căldură, acoperind întreg domeniu de utilizare practică, limitele de variație a variabilelor sînt:

$$\begin{aligned} 10 &< d &&< 30 \text{ cm} && (a)\\ 20 &< d_0 &&< 60 \text{ cm} && (b)\\ 2 &< t &&< 10 \text{ cm} && (c)\\ 100 &< D &&< 200 \text{ cm} && (d) \end{aligned} \qquad (31)$$

Rezultă:

$N_t \in (3,\ 48)$ conform relației (29 *b*); se va alege ținînd seama de considerații constructive:

$$10 < N_t < 30 \text{ spire} \qquad (32)$$

Conform relației (26,) se obține $x \in \left(\frac{1}{2},\ \frac{29}{2}\right)$ se alege

$$0{,}5 < x < 15 \qquad (33)$$

Pentru L se alege:

$$10 > L > 40 \text{ m} \qquad (34)$$
$$1000 < L < 4000 \text{ cm}$$

Se notează:

$$\frac{2L}{\pi t} = \alpha \qquad (35)$$

Se introduce (35) în (30), care devine:

$$N_t^2 + 2\ xN_t - \alpha = 0. \qquad (36)$$

Ecuația (36) este de tip Cauchy; se aleg pentru scările α, x și N_t ecuațiile parametrice:

scara (α)
$$x_\alpha = -5 \qquad (a) \qquad (37)$$
$$y_\alpha = \frac{\alpha}{100} \qquad (b)$$

scara (x)
$$x_x = 5 \qquad (a) \qquad (38)$$
$$y_x = 15 - x \qquad (b)$$

$$X_N = \frac{10\,(N_t - 50)}{2\,(N_t + 50)} \qquad (a)$$

scara (N_t) (39)

$$y_N = \frac{N_t^3 + 30\ N_t}{2\,(N_t + 50)} \qquad (b)$$

Se elimină N_t între ecuațiile (39, *a*) și (39, *b*) și se obține:

$$x^2 + xy + 25\ x - 5\ y + 100 = 0 \qquad (40)$$

Din ecuația (40) rezultă că suportul scării (N_t) este un arc de hiperbolă.

Relația (35) se poate pune sub forma:

$$\frac{2L}{\pi} = t\alpha. \qquad (41)$$

Pentru relația (41) se poate constitui o nomogramă cu puncte aliniate de ordinul III, forma I — canonică.

Se stabilesc următoarele ecuații parametrice ale scărilor:

$$x_\alpha = -6 \qquad (a)$$

Scara (α) (42)

$$y_\alpha = \frac{1}{100}\,\alpha \qquad (b)$$

$$x_L = 6 \qquad (a)$$

Scara (L) (43)

$$y_L = 15 - \frac{L}{100\,\pi} \qquad (b)$$

$$x_t = \frac{6\,(2 - t)}{2 + t} \qquad (a)$$

Scara (t) (44)

$$y_t = \frac{30}{2 + t} \qquad (b)$$

Ecuația suportului scării (t) se obține eliminînd pe t din ecuațiile (44, *a*) și (44, b); rezultă dreapta de ecuație:

$$5x - 4y + 30 = 0 \qquad (45)$$

Nomograma corespunzătoare ecuației (39) are forma din figura 9.

În figură este indicat și modul de utilizare a nomogramei; notînd scările cu (t), (α), (x), (N_t) și cu L_0, t_0, ... punctele acestor scări, corespunzătoare valorilor respective ale parametrilor, se poate scrie astfel modul de utilizare a nomogramei.

Date L_0, t_0, x_0; se cere N_{t0}; soluția este definită cu ecuațiile:

$$\begin{aligned} L_0\ t_0 \cap (\alpha) &= d_0 && (a)\\ \alpha_0\ x_0 \cap (N_t) &= N_{t0} && (b) \end{aligned} \qquad (46)$$

Pe baza ecuațiilor (42) pînă la (43) s-au calculat tabelar valorile scărilor nomogramelor cu puncte aliniate. Aceste valori sînt indicate în tabelele (1—4). Folosind valorile numerice din aceste tabele s-a construit nomogramă de calcul din figura 10.

Exemplu de calcul

Date $L = 20$ m $= 2000$ cm; $x = 5$; $t = 3$ cm

Rezultă: $N_t = 16$ spire — prin nomogramă

$N_t = 15{,}2$ spire prin calcul analitic.

B. *Baza analitică și limitele dimensionale pentru construcția nomogramei de calcul al lui* d_0

Din construcția spiralei rezultă că diametrul secțiunii racordului de intrare a fluidului (S_0) este cu ceva mai mic decît $\frac{d_0}{2}$. Rezultă, deci, că secțiunea (S_0') a cercului cu diametrul d_0 este de 4 ori mai mare decît secțiunea de intrare a fluidului. Ca urmare, se pot face următoarele dezvoltări:

$$S_0 = \frac{\pi d_0^2}{4} \qquad (a) \qquad (47)$$

$$S' = \frac{\pi d_0^2}{16} \qquad (b)$$

$$S = KS' \qquad (c)$$

$$S = 1{,}1\ \frac{\pi d_0^2}{16} \qquad (d)$$

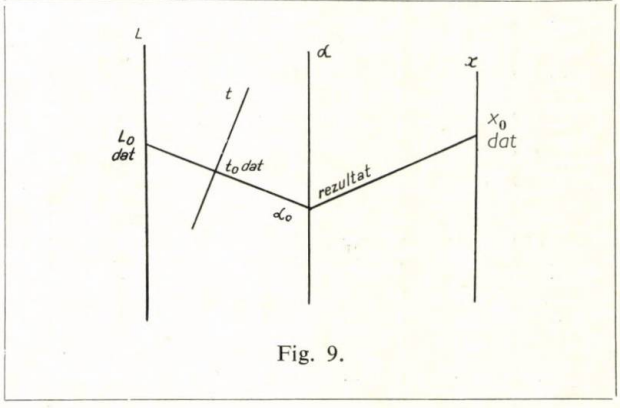


Fig. 9.

Tabela 1

Scara: $x \quad x_x = 5 \quad y_x = 15 - x$

x	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
15—x	14,5	14	13,5	13	12,5	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0

Tabela 2

Scara: $L \quad x_L = 6 \quad y_L = 15 - \frac{L}{314}$

L	1 000	1 100	1 200	1 300	1 400	1 500	1 600	1 700	1 800	1 900	2 000	2 100	2 200	2 300	2 400	2 500	2 600	2 700
$\frac{L}{314}$	3,18	3,51	3,82	4,14	4,46	4,77	5,10	5,41	5,73	6,05	6,36	6,68	7	7,32	7,65	7,96	8,27	8,6
$15 - \frac{L}{314}$	11,82	11,49	11,18	10,86	10,54	10,23	9,9	9,59	9,27	8,95	8,64	8,32	8	7,68	7,35	7,04	6,73	6,4
L	2 800	2 900	3 000	3 100	3 200	3 300	3 400	3 500	3 600	3 700	3 800	3 900	4 000	4 100	4 200	4 300	4 400	4 500
$\frac{L}{314}$	8,91	9,22	9,55	9,87	10,2	10,5	10,82	11,15	11,45	11,8	12,1	12,4	12,7	13,05	13,35	13,7	14	14,3
$15 - \frac{L}{314}$	6,09	5,78	5,45	5,13	4,8	4,5	4,18	3,85	3,55	3,2	2,9	2,6	2,3	1,95	1,65	1,3	1	0,7

Tabela 3

Scara: t $x_t = \frac{6\,(2 - t)}{2 + t}$ $y_t = \frac{30}{2 + t}$

t	2	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3	3,2	3,4	3,6	3,8	4	4,5	5	5,5	6	7	8	9	10
$2 - t$	0	—0,1	—0,2	—0,3	—0,4	—0,5	—0,6	—0,7	—0,8	—0,9	—1	—1,2	—1,4	—1,6	—1,8	—2	—2,5	—3	—3,5	—4	—5	—6	—7	—8
$6\,(2 - t)$	0	—0,6	—1,2	—1,8	—2,4	—3	—3,6	—4,2	—4,8	—5,4	—6	—7,2	—8,4	—9,6	—10,8	—12	—15	—18	—21	—24	—30	—36	—42	—48
$2 + t$	4	4,1	4,2	4,3	4,4	4,5	4,6	4,7	4,8	4,9	5	5,2	5,4	5,6	5,8	6	6,5	7	7,5	8	9	10	11	12
$x = \frac{6\,(2 - t)}{2 + t}$	0	—0,146	—0,286	—0,42	—0,546	—0,668	—0,782	—0,893	—1	—1,1	—1,2	—1,38	—1,55	—1,71	—1,86	— 2	—2,31	—2,57	—2,8	—3	—3,34	—3,6	—3,82	—4
$y = \frac{30}{2 + t}$	7,5	7,32	7,15	6,98	6,8	6,66	6,51	6,38	6,26	6,12	6	5,77	5,56	5,36	5,18	5	4,62	4,28	4	3,75	3,34	3	2,73	2,5

Tabela 4

Scara: N_t $x_t = \frac{10\,(N_t - 50)}{2\,(N_t + 50)}$ $y_t = \frac{N_t\,(N_t + 30)}{2\,(N_t + 50)}$

N_t	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
$10\,(N_t - 50)$	—400	—390	—380	—370	—360	—350	—340	—330	—320	—310	—300	—290	—280	—270	—260	—250	—240	—230	—220	—210	—200
$N_t + 30$	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
$N_t\,(N_t + 30)$	400	451	504	559	616	675	736	799	864	931	1 000	1 071	1 144	1 219	1 296	1 375	1 456	1 539	1 624	1 711	1 800
$2\,(N_t + 50)$	120	122	124	126	128	130	132	134	136	138	140	142	144	146	148	150	152	154	156	158	160
$x = \frac{10\,(N_t - 50)}{2\,(N_t + 50)}$	—3,33	—3,19	—3,06	—2,93	—2,81	—2,69	—2,58	—2,46	—2,245	—2,24	—2,14	—2,04	—1,94	—1,85	—1,75	1,665	—1,58	—1,49	—1,41	—1,33	—1,25
$y = \frac{N_t\,(N_t + 30)}{2\,(N_t + 50)}$	3,33	3,75	4,06	4,44	4,81	5,18	5,58	5,96	6,76	7,15	7,15	7,54	7,95	8,35	8,75	9,16	9,57	10	10,4	10,84	10,25

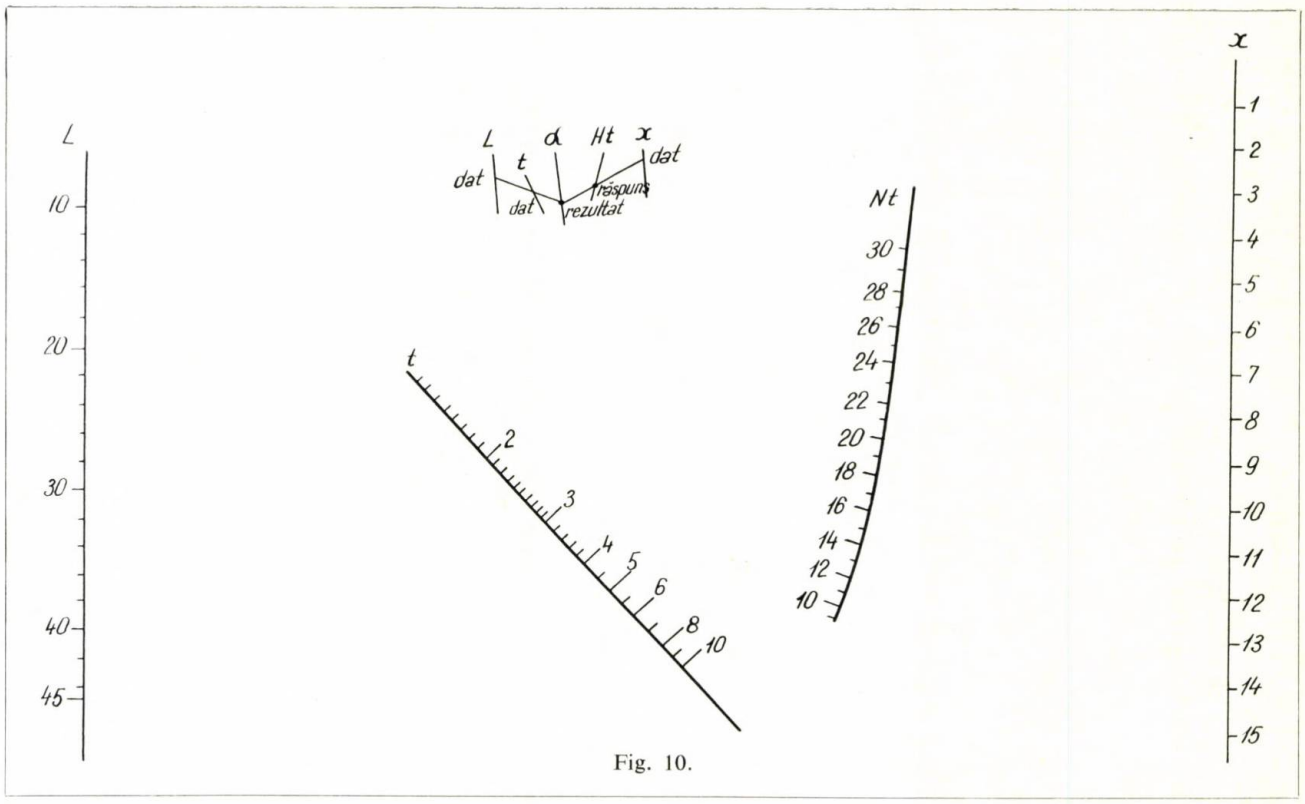


Fig. 10.

unde:

S_0 este suprafaţa secţiunii de diametru d în (cm²);
S' — secţiunea teoretică a racordului de tragere în (cm);
S — secţiunea reală a racordului de tragere în (cm);
d_0 — diametrul interior al spiralei în (cm);
K = 1,1 este un coeficient de amplificare (—);

Conform legii continuităţii:

$$S = \frac{Q}{3\,600\,v}\,10^4 \qquad (a)$$

sau: (48)

$$S = \frac{Q}{0{,}36\,v} \qquad (b)$$

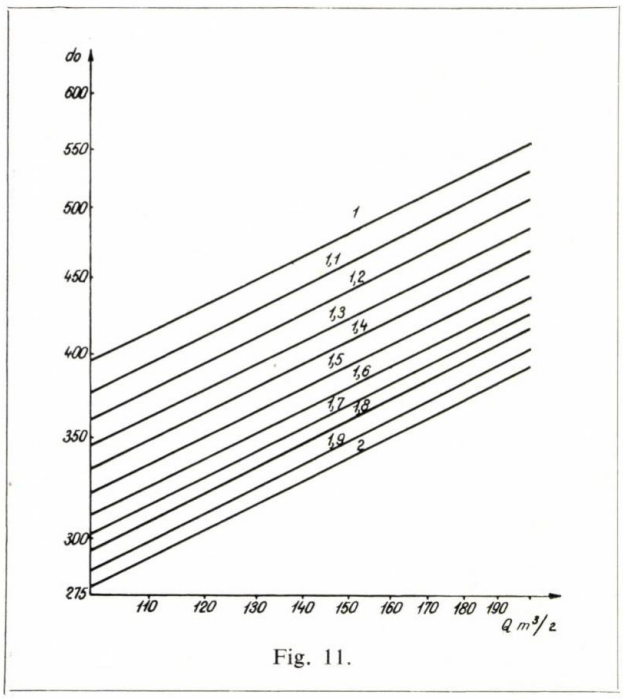


Fig. 11.

unde:

Q este debitul volumetric, m³/h;
v — viteza în secţiune, m/s.

Egalînd (47, d) cu (48, b) şi operînd succesiv se obţine:

$$\frac{\pi d_0^2}{16} = \frac{1{,}1\,Q}{0{,}36\,v} \qquad (a)$$

$$d_0^2 = \frac{16 \cdot 1{,}1}{\pi \cdot 0{,}36} \cdot \frac{Q}{v} \qquad (b) \qquad (49)$$

$$d_0^2 = 15{,}5\,\frac{Q}{v} \qquad (c)$$

$$2 \log d_0 = \log 15{,}5\,\frac{Q}{v} \qquad (d) \qquad (50)$$

$$\log d_0 = \frac{1}{2} \log \frac{15{,}5}{v} + \frac{1}{2} \log Q \qquad (e)$$

Pe baza ecuaţiei (50, e) şi a limitelor dimensionale indicate s-a construit nomograma reticulară din figura 11.

Limitele debitului Q fiind cuprinse între:

$$100 < Q < 2000 \text{ m}^3/\text{h} \qquad (a)$$

şi a vitezei: (51)

$$1 < v < 2 \text{ m/s} \qquad (b)$$

V. Concluzii

Asupra lucrării prezentate se pot trage următoarele concluzii:

1. Aparatele de schimb de căldură spiroidale sînt introduse de curînd în tehnica industrială şi se pot considera ca utilaje de mare perspectivă.

2. Ca urmare a acestui fapt, o mare parte a problematecii legate de construcţia şi calculul tehnologico-mecanic sînt puţin cunoscute.

Bibliografie

1. K a s a t k i n, A. G. Procese şi aparate principale în tehnologia chimică, Bucureşti, Ed. Tehnică, 1963.
2, S c h o r, V. Studiul experimental al schimbătoarelor de căldură spiroidale, IPCUCR — uz intern, 1967.
3. H o l d i ş, G. Proectarea unui preîncălzitor tip spiroidal, Proiect I.P.G.G., uz intern, 1970.

A. Cutcutache

Determinarea regimului optim de temperaturi ale fluxurilor termice dintr-o instalație petrochimică prin programare dinamică

După cum s-a subliniat într-o lucrare anterioară [3], proiectarea optimală din punct de vedere economic a unei instalații petrochimice necesită, între altele, și tratarea problemelor legate de repartiția fluxurilor termice și de materiale. Cu acea ocazie s-a abordat numai studiul repartiției debitelor gravimetrice ale purtătorilor de energie termică (considerați în lucrare ca fiind: apa demineralizată, aburul, condensatul, uleiul cald etc. și denumiți, pe scurt, fluide energetice), presupunîndu-se cunoscut regimul de temperaturi ale acestora, în toate fazele procesului tehnologic.

Astfel, era posibil să se minimizeze cheltuielile unei instalații datorite consumului de energie termică, printr-o utilizare corectă a acesteia, la niveluri de temperaturi constante, în diverse faze.

Proiectarea unei instalații tehnologice ridică, însă, și problema dimensionării optime a fiecărei faze, astfel încît cheltuielile anuale aferente acestora să fie minime.

Într-o instalație petrochimică fazele care alcătuiesc un flux termic, pot fi împărțite în 4 grupe principale [3], ținînd seama de modificările de stare pe care le produce asupra agenților purtători de energie termică, și anume:

A) faze de încălzire, cu sau fără schimbarea stării de agregare a agentului purtător de energie termică;

B) faze de răcire a agentului purtător de energie termică, în care poate avea loc și schimbarea stării de agregare;

C) faze de expandare;

D) faze de stocare.

Analiza problemei dimensionării optime, din punct de vedere economic, a utilajelor care alcătuiesc o fază, în oricare din cele patru grupe, duce la concluzia că este necesar să se aibă în vedere următoarele criterii:

— consumul de metal;

— consumul de energie datorat pierderilor de presiune a fluidului purtător de energie termică în faza dată;

— regimul de temperaturi ale agenților purtători de energie termică pentru niveluri constante de temperaturi ale fluidelor tehnologice;

— condițiile restrictive de temperatură, pierderi de presiune și sarcină termică impuse de procesul tehnologic.

Avînd în vedere legătura prin fluxuri termice a fazelor, pentru dimensionarea optimă a acestora apare ca un criteriu comun regimul de temperaturi ale fluidelor purtătoare de energie termică. Conform acestui criteriu, se va căuta pentru fiecare fază diferența de temperatură dintre fluidele tehnologice și fluidele purtătoare de energie termică, la intrare și ieșire din faza dată, astfel încît pe ansamblul instalației să se obțină o minimizare a cheltuielilor anuale. Cheltuieli anuale, în cazul de față, s-au considerat cheltuielile datorate amortizării investiției și întreținerii utilajelor.

Considerînd că energia necesară pentru vehicularea fluidelor între faze rămîne constantă cînd temperatura variază, cheltuielile anuale de exploatare aferente acestei energii pot fi eliminate din evaluarea cheltuielilor anuale fără ca aceasta să influențeze calculele ulterioare.

Aproximația care rezultă este mică, deoarece căderile de presiune în conducte sînt suficient de reduse încît valoarea cheltuielilor datorate variației acestora cu temperatura este neglijabilă în raport cu cheltuielile anuale. În ceea ce privește pierderile de presiune în utilaje (schimbătoare de căldură), ele depind, în primul rînd, de geometria aparatului și se modifică puțin cînd temperaturile variază pe o plajă redusă. Dacă celelalte criterii se referă în mod strict la o fază dată, regimul de temperaturi trebuie determinat considerînd ansamblul fazelor ce alcătuiesc procesul tehnologic.

Acest lucru este posibil utilizînd principiile programării dinamice. Conform acestei metode a cercetării operaționale, în cazul de față, se urmărește găsirea unei politici optime de temperaturi, care va fi alcătuită din subpolitici optime pentru fiecare fază considerată ca un stadiu al modelului matematic [1—2].

1. Modelul matematic

Regimul optim de temperaturi ale fluidelor energetice poate fi determinat considerîndu-se că instalația este un proces alcătuit dintr-un număr dat de stadii. În acest caz, stadiile se confundă cu fazele tehnologice definite anterior.

Se urmărește astfel ca trecînd de la un stadiu la altul, să se determine valorile diferenței de temperaturi ale agenților purtători de energie termică pentru care cheltuielile totale anuale pe ansamblul instalației sînt minime. Evident, va fi necesar să se respecte restricțiile privind: nivelul de temperaturi ale fluidelor tehnologice, încărcarea termică cerută de pro-

cesul tehnologic, trepte de temperaturi sau de presiuni ale fluidelor purtătoare de energie termică cu valori impuse în anumite faze etc.

Modelul matematic al problemei puse revine, deci, în a minimiza o funcție ce reprezintă cheltuielile anuale pe instalație, și anume:

$$F(t_1, t_2, t_i \ldots t_n) = C_1(t_0, t_1) + C_2(t_1, t_2) + \ldots + C_i(t_{i-1}, t_i) + \ldots + C_n(t_{n-1}, t_n) \quad (1)$$

cu restricțiile:

$$\text{a)} \quad t_{1i} \leqslant t_i \leqslant t_{2i}$$

$$\text{b)} \quad t_i = t_{1i};\ t_{1i} + \Delta t;\ t_{1i} + 2\Delta t, \ldots t_{2i} \quad (2)$$

unde Δt este pasul de variație a temperaturilor, folosit pentru determinarea șirului de valori de calcul (b); $C_i(t_{i-1}, t_i)$ reprezintă cheltuielile anuale datorate fazei i, considerînd temperaturile agentului purtător de energie termică egale cu t_{i-1} la intrare și, respectiv t_i, la ieșire din fază; t_{i1}, t_{i2} reprezintă limita inferioară, respectiv superioară a temperaturii t_i impusă de procesul tehnologic.

Din relațiile (1) și restricțiile (2) rezultă că pentru găsirea regimului optim de temperaturi ale fluidelor energetice este necesar să se apeleze la aparatura matematică pusă la dispoziție de programarea dinamică.

Folosind principiul optimizării enunțat în programarea dinamică și introducînd șirul de funcții:

$$f_i(t_i) = \min_{t_{i-1}} F(t_1, t_2, \ldots t_n) \quad (3)$$

Se poate scrie următoarea relație de recurență:

$$f_i(t_i) = \min_{t_{i-1}} [C_i(t_{i-1}, t_i) + f_{i-1}(t_{i-1})] \quad (4)$$

Funcția $f_i(t_i)$ are semnificația unor cheltuieli cumulate egale cu suma cheltuielilor anuale aferente tuturor stadiilor, pînă la stadiul i, inclusiv. Pentru fiecare stadiu se va obține un număr de funcții $f_i(t_i)$ egal cu numărul valorilor temperaturilor de ieșire ale fluidului energetic, cuprinse între t_{i1} și t_{i2}, dat de șirul 2(b). O funcție $f_i(t_i)$ se va obține alegînd valoarea minimă a sumei din relația (4), atunci cînd temperatura de intrare a fluxului termic în stadiul respectiv, t_{i-1}, variază pe o rețea finită de valori cuprinsă între $t_{(i-1)1}$ și $t_{(i-1)2}$.

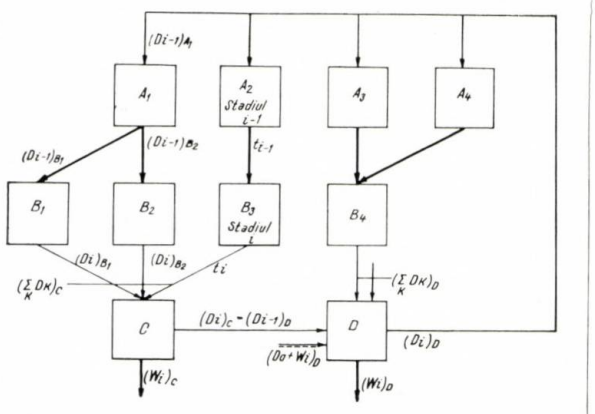


Fig. 1. Schema fluxurilor termice într-o instalație: ——— abur; ——— condensat; ·····apă demineralizată; Indicele de lîngă paranteze indică stadiul.

Relația (4) supusă restricțiilor (2) reprezintă modelul matematic ce va permite optimizarea din punct de vedere economic a regimului de temperaturi prin programare dinamică.

Dacă se analizează o schemă a fluxului termic dintr-o instalație (fig. 1) ca o primă constatare rezultă că este vorba de un lanț închis, fluxul termic din ultimul stadiu intrînd în primul. Cu alte cuvinte, soluția obținută în analiza ultimului stadiu, prin utilizarea relațiilor (4) și a restricțiilor (2), influențează primul stadiu.

Pa baza acestei observații se constată că, fiind vorba de același flux termic care iese din ultimul stadiu, n, și intră în primul stadiu, temperatura t_0 de intrare în primul stadiu va fi egală cu temperatura t_n de ieșire din ultimul stadiu.

Prin urmare, în ansamblul schemei, regimul de temperaturi care conduce la cheltuielile anuale minime se va obține într-un număr mai mare de pași, egal cu numărul valorilor temperaturilor de intrare în primul stadiu și, respectiv, de ieșire din ultimul stadiu, obținute avînd în vedere restricțiile 2(a) și 2(b).

Expresiile matematice ale cheltuielilor $c_i(t_{i-1}, t_i)$ pentru stadiul i s-au considerat ca avînd forma:

$$C_i(t_{i-1}, t_i) = \left(a + \frac{1}{T}\right) A_i \cdot P_i \quad (5)$$

în care A_i este o funcție de tipul:

$$A_i = F_i(t_{i-1}, t_i) \quad (6)$$

și reprezintă elementul constructiv caracteristic stadiului i, care va fi suprafața de transfer de căldură pentru stadiile corespunzătoare fazelor de tip A și B, sau volumul pentru stadiile corespunzătoare fazelor de tip C și D.

Analizînd fiecare stadiu în parte și considerînd că agenții purtători de energie termică sînt aburul, condensatul și apa demineralizată, se pot obține pentru relațiile (5) și (6) următoarele expresii matematice particulare (a se vedea și notațiile din tabelul 4):

Stadiul tip A și B

$$C_i(t_{i-1}, t_i) = \left(a + \frac{1}{T}\right) \cdot S_i \cdot P_i \quad (7)$$

unde:

$$S_i = \frac{Q_i}{k_i \Delta t_{mi}} \quad (8)$$

$$\Delta t_{mi} = \left| \frac{(t_i - t_{1i}) - (t_{i-1} - t_{2i})}{\ln \dfrac{t_i - t_{1i}}{t_{i-1} - t_{2i}}} \right| \cdot F \quad (9)$$

Pentru corectitudinea calculelor în cazul ambelor tipuri de stadii, este necesar să se considere valoarea absolută rezultată din expresia (9).

Factorul F este egal cu unu, cu excepția aparatelor de transfer de căldură cu mai multe treceri ale fluidelor în țevi și/sau în manta, în care, totodată, are loc și o variație a temperaturilor ambelor fluxuri termice (respectiv dacă $t_i \neq t_{i-1}$ și $t_{1i} \neq t_{2i}$).

În plus, va fi necesar să se determine și debitele gravimetrice de fluid vehiculate prin aceste stadii, deoarece intervin în calculul cheltuielilor totale anuale ale stadiilor de tip C și D.

Folosind ecuația de bilanț termic pentru un aparat de transfer de căldură, rezultă că debitul gravimetric de fluid ce este vehiculat prin stadiul i va fi:

$$D_i = \frac{Q_i}{c_i \cdot (t_i - t_{i-1}) + r_i} \tag{10}$$

Stadiul tip C:

$$C_i\,(t_i,\ t_{i-1}) = \left(a + \frac{1}{T}\right) \cdot V_i \cdot P_i \tag{11}$$

unde:

$$V_i = V_{\text{apă}} + V_{\text{abur}} = 0{,}3.\ V_{\text{abur}} + V_{\text{abur}}$$

Însă:

$$V_{\text{abur}} = \frac{W_i \cdot V_i}{I}$$

Considerînd I = 900 rezultă [4]:

$$V_i = \frac{1{,}3 \cdot W_i \cdot V_i}{900} \tag{12}$$

Mai sus W_i reprezintă debitul de abur secundar obținut prin expandare:

$$W_i = \left(D_{i-1} + \sum_k D_k\right) \frac{R \cdot i_m - i_i}{x \cdot r_i}$$

În calcule s-a presupus [4]:

$$R = 0{,}98 \text{ și } x = 0{,}975$$

deci:

$$W_i = \left(D_{i-1} + \sum_k D_k\right) \frac{0{,}98 i_m - i_i}{0{,}975 \cdot r_i} \tag{13}$$

$\Sigma_k\ D_k$ reprezintă suma debitelor gravimetrice de condensat la diverse temperaturi, ce provin din alte stadii, care alcătuiesc schema tehnologică, sau din exterior.

Prin i_m s-a notat entalpia amestecului diferitelor debite de condensat introduse în acest stadiu:

$$i_m = \frac{{}^{i}i-1 \cdot {}^{D}i-1 + \sum_k {}^{i}k \cdot {}^{D}k}{{}^{D}i-1 + \sum_k {}^{D}k} \tag{14}$$

Debitul de fluid care părăsește acest stadiu și este introdus în următorul stadiu de tip D este:

$$D_i = \left(D_{i-1} + \sum_k D_k\right) - W_i \tag{15}$$

Stadiul tip D:

$$C_i\,(t_i,\ t_{i-1}) = \left(a + \frac{1}{T}\right) \cdot V_i \cdot P_i \tag{16}$$

unde:

$$V_i = V_{\text{abur}} + V_{\text{apă}}$$

în care:

$$V_{\text{abur}} = \frac{W_i\ V_i}{I};\qquad I = 900$$

iar volumul de apă $V_{\text{apă}}$ s-a determinat ca fiind egal cu debitul de condensat evacuat din stadiu în timp de 0,15 min.

Deci:

$$V_i = \frac{W_i \cdot V_i}{900} + \left(D_{i-1} + \sum_k D_k + W_i + D_a\right) \cdot \frac{1}{4 \cdot g_i} \tag{17}$$

Debitul de abur secundar rezultat prin expandare este dat de relația:

$$W_i = \left(W_{ia} + D_a + \sum_k D_k + D_{i-1}\right) \frac{i_m \cdot R - i}{x \cdot r_i}$$

unde entalpia amestecului debitelor de condensat introdus în faza dată este:

$$i_m = \frac{i_{i-1} \cdot D_{i-1} + \sum_k i_k \cdot D_k + D_a \cdot i_a + W_{ia} \cdot i_a}{D_a + \sum_k D_k + D_{i-1} + W_{ia}}$$

Considerînd:

$$R = 0{,}98 \text{ și } x = 0{,}975$$

și deoarece $W_{ia} = W_i$, rezultă:

$$W_i = \frac{0{,}98 \cdot B + 19{,}6 \cdot D_a - \left(D_a + D_{i-1} + \sum_k D_k\right) \cdot i_i}{0{,}975 \cdot r_i - 19{,}6 + i_i} \tag{18}$$

$$B = i_{i-1} \cdot D_{i-1} + \sum_k i_k \cdot D_k \tag{19}$$

În relațiile date, prin D_a s-a notat debitul de apă demineralizată introdus în stadiul de tip D pentru acoperirea consumului suplimentar de condens necesar altor faze sau pompat spre alte instalații. Trebuie observat că la acesta se va adăuga o cantitate de apă (W_{ia}) egală cu debitul de abur expandat pentru închiderea bilanțului gravimetric al fluidelor.

Stadiul relațiilor anterioare permite să se constate ușor valabilitatea problemei propuse, respectiv faptul că stabilirea unui regim de temperaturi necesită privirea în ansamblu a tuturor stadiilor, și nu a fiecăruia luat independent.

Într-adevăr, se constată pentru stadiul de tip A că o creștere a temperaturilor fluidului energetic cald, pentru temperaturi constante ale fluidului tehnologic, duce la o scădere a termenului Δt_{mi}, deci o creștere a cheltuielilor. Pe de altă parte, fluidul energetic din stadiul precedent este introdus în stadiul de tip B, următor, unde se răcește prin cedarea căldurii fluidului tehnologic.

În acest caz, mărirea temperaturilor fluidului energetic (temperaturile fluidului tehnologic sînt constante) produce o creștere a termenului Δt_{mi}, deci o scădere a cheltuielilor.

Un raționament analog se poate aplica pentru stadiile de tip C și D.

2. Procedeul de calcul

Studiul optimizării din punct de vedere economic a regimului de temperaturi ale fluidelor energetice, dintr-o instalație petrochimică, comportă, în primul rînd, o analiză care să ducă la stabilirea stadiilor ce

alcătuiesc procesul tehnologic și a interconexiunii între stadii, realizată prin fluidele energetice.

Apelînd la principiile programării dinamice, rezolvarea problemei propuse constă, după cum s-a arătat în a calcula șirul de funcții $f_i(t_i)$ pe o rețea de valori ale variabilei independente t_i, mărginită 2 (a) și finită 2 (b), soluțiile fiind valorile temperaturilor t_i, pentru care se atinge minimul sumei din relația (4).

Pasul rețelei, notat cu Δt, se poate alege în funcție de precizia cerută în calcule, diferența între limitele date de relația 2 (a), capacitatea memoriei calculatorului electronic utilizat etc. și se va aprecia de la caz la caz.

Din relațiile (7) — (19) rezultă că va fi necesar să se utilizeze în calcule caracteristicile fizice ale apei și ale aburului, la diverse temperaturi de saturație. În acest sens se pot folosi fie tabele cuprinzînd aceste caracteristici, care se vor depune în memoria calculatorului, fie curbele pe care se dispun valorile tabelate aproximate prin polinoame, utilizînd și principiile analizei de regresie. Această metodă, care reduce în genere zona de memorie a calculatorului ocupată de programul de calcul, a fost întrebuințată în exemplele analizate.

3. Exemplu de calcul

Posibilitățile practice de aplicare a programării dinamice la o problemă de optimizare a regimului de temperaturi s-au studiat, considerînd o instalație de oxidare a hidrocarburilor aromatice în funcțiune.

Din punctul de vedere al fluidelor energetice, instalația este alcătuită din mai multe faze, care se pot încadra în cele patru tipuri enumerate anterior, și anume:

— trei faze tip A:

A1 transformatori de abur și răcitor gaze de reacție treapta I;

A2 răcitor gaze de reacție treapta II;

A3 condensatorul coloanelor de distilare — cinci faze tip B;

B1 încălzitor de ulei;

B2 încălzitoare interne la 5 kgf/cm²;

B3 încălzitoare interne la 2,5 kgf/cm²;

B4 preîncălzitor de aer treapta II;

B5 preîncălzitor de aer treapta I — cîte o fază tip C și D;

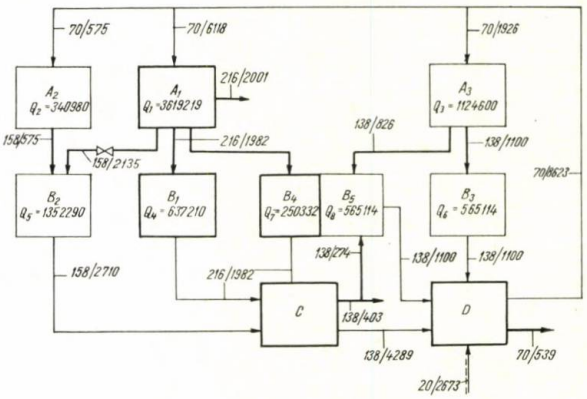


Fig. 2. Schema fluxurilor termice pentru instalația din exemplul de calcul.

Notă: — Qi — sarcina termică a stadiului „i"
— Fracțiile conțin la numărător temperatura fluidului în °C, iar la numitor debitul de fluid în kg/h.

C expandor de condensat;

D rezervor de condensat.

Schemele legăturilor între faze (fig. 2) au fost stabilite în funcție de rezultatele găsite prin analiza repartiției optime, din punct de vedere economic, a debitelor gravimetrice ale fluidelor energetice, prin programare liniară [3].

Modelul matematic utilizat pentru optimizarea regimului de temperaturi a constat din relația de recurență (4), cheltuielile anuale totale obținîndu-se cu ajutorul relațiilor (7) — (19) la care s-au adăugat restricții de tip 2 (a) din tabela 1.

Schema tehnologică, conform figurii, mai cuprinde și alte faze, însă acestea, avînd limite impuse pentru temperaturile fluidelor energetice, nu s-au luat în considerare decît sub aspectul debitelor gravimetrice de abur-condens introdus în stadiile *C* și *D* (tabela 2).

În tabela 2 se indică alte elemente necesare în calculul cheltuielilor totale anuale conform relațiilor (7) — (19).

De asemenea, s-a presupus că $T = 10$ ani, $a = 0{,}164$ și s-au utilizat ca prețuri pentru unitatea de

Tabela 1

Stadiul	Limitele temperaturilor fluidelor energetice						Temperatura fluidelor tehnologice	
	intrare			ieșire				
	maxim	minim	fluid	maxim	iminim	fluid	intrare	ieșire
A1	90	20	Condens	248	200	Abur	400	250
B1	248	200	Abur	248	200	Condens	40	197
B2	248	200	Abur	248	200	Condens	60	150
C	248	200	Condens	160	138	Condens	—	—
D	160	138	Condens	90	20	Condens	—	—

STADIUL A NR 1

	TEMP E	CHELT CUMULATE		TEMP I	DEBIT E [KG/H]	
	200.00	·503346'	5	70.00	.610213'	4
	205.33	·510300'	5	70.00	.610855'	4
	210.67	·517515'	5	70.00	.611412'	4
**	216.00	·525007'	5	70.00	.611837'	4
	221.33	·532795'	5	70.00	.612098'	4
	226.67	·540898'	5	70.00	.612175'	4
	232.00	·549341'	5	70.00	.612066'	4
	237.33	·558146'	5	70.00	.611779'	4
	242.67	·567341'	5	70.00	.611340'	4
	248.00	·576957'	5	70.00	.610786'	4

STADIUL B NR 2

	TEMP E	CHELT CUMULATE		TEMP I	DEBIT E [KG/H]	
	200.00	.595845'	5	210.67	·186777'	4
	205.33	.594117'	5	210.67	·191190'	4
	210.67	.592475'	5	210.67	·195856'	4
**	216.00	.592047'	5	216.00	·198211'	4
	221.33	.593936'	5	221.33	·200692'	4
	226.67	.597365'	5	226.67	·203310'	4
	232.00	.601958'	5	232.00	·206075'	4
	237.33	.607509'	5	237.33	·209002'	4
	242.67	.613898'	5	242.67	·212104'	4
	248.00	.621059'	5	248.00	·215397'	4

STADIUL C NR 3

	TEMP E	CHELT CUMULATE		TEMP I	DEBIT E [KG/H]		DEBIT ABUR EXPAND [KG/H]	
**	138.00	.595984'	5	216.00	.428927'	4	.402839'	3
	140.44	.595746'	5	216.00	.431137'	4	.380736'	3
	142.89	.595551'	5	216.00	.433367'	4	.358439'	3
	145.33	.595374'	5	216.00	.435617'	4	.335943'	3
	147.78	.595191'	5	216.00	.437887'	4	.313244'	3
	150.22	.594985'	5	216.00	.440177'	4	.290335'	3
	152.67	.594743'	5	216.00	.442489'	4	.267215'	3
	155.11	.594460'	5	216.00	.444823'	4	.243880'	3
	157.56	.594139'	5	216.00	.447178'	4	.220326'	3
	160.00	.593789'	5	216.00	.449556'	4	.196549'	3

STADIUL D NR 4

	TEMP E	CHELT CUMULATE		TEMP I	DEBIT E [KG/H]		DEBIT ABUR EXPAND [KG/H]	
	70.00	.631546'	5	138.00	.860318'	4	.541207'	3
	70.00	.631536'	5	138.00	.860960'	4	.540660'	3
	70.00	.631527'	5	138.00	.861517'	4	.540187'	3
	70.00	.631520'	5	138.00	.861942'	4	.539825'	3
	70.00	.631515'	5	138.00	.862203'	4	.539603'	3
**	70.00	.631514'	5	138.00	.862281'	4	.539537'	3
	70.00	.631516'	5	138.00	.862171'	4	.539631'	3
	70.00	.631521'	5	138.00	.861884'	4	.539875'	3
	70.00	.631528'	5	138.00	.861445'	4	.540248'	3
	70.00	.631537'	5	138.00	.860891'	4	.540719'	3

NOTA:
** SOLUȚIA OPTIMĂ
E IEȘIRE
I INTRARE

Fig. 3.

Tabela 2

Stadiul	Încărcare termică, kcal/h	Condensat din alte faze		Coeficienți de transfer, kcal/m².h. grd.
		debit, kg/h	temperatură, °C	
A1	3 619 219	—	—	100
B1	637 210	—	—	450
B2	250 332	—	—	450
C	—	2 710	158	—
D	—	2 200	138	—

element constructiv caracteristic al stadiilor valorile de 1000 lei/m² pentru suprafața de transfer de căldură, 5400 lei/m³ pentru volumul rezervoarelor de condensat.

Au fost analizate zece trepte de temperaturi pentru fiecare stadiu cuprins între limitele precizate de tabela 1.

Calculele au fost efectuate pe un calculator de mărime medie, din generația a II-a, tip ODRA 1204. S-a întocmit, în acest sens, un program avînd posibilitatea de analiză a unor scheme de conexiuni între stadii mai complexe, deci adaptabil la o varietate mai mare de probleme de același tip. Forma în care au fost extrase rezultatele este indicată în figura 3, iar în schema din figura 2 au fost înscrise valorile temperaturilor și ale debitelor obținute prin calcul.

Tabela 3 sintetizează rezultatele, indicînd temperaturile optime găsite.

Tabela 3

Stadiul	Temperaturi ale fluidelor energetice			
	optime		conform proiectului	
	intrare	ieșire	intrare	ieșire
A1	70	216	90	209
B1	216	216	209	209
B2	216	216	209	209
C	216	138	209	138
D	138	70	138	90

Prin compararea rezultatelor obținute, cu situația din proiect, a rezultat o reducere cu circa 30% a cheltuielilor anuale.

Procentul important de reducere a cheltuielilor anuale se explică prin aceea că proiectul a fost elaborat de o firmă care a luat în considerare alte prețuri ale utilajelor în raport cu cele adaptate în calculele arătate.

Tabela 4

Notația	Semnificația
A_i	Elementul constructiv caracteristic al stadiului i — suprafața pentru stadiile de tip A și B sau volumul pentru stadiile de tip C și D
P_i	Prețul unității elementului constructiv caracteristic al stadiului i (Lei)
a	Cota anuală de amortizare și întreținere a aparatului (%/100)
T	Durata de recuperare a investiției, ani
S_i	Suprafața de transfer de căldură a stadiului i, m²
Q_i	Sarcina termică impusă de procesul tehnologic în stadiul i, kcal/h
k_i	Coeficient global de transfer de căldură în stadiul i, kcal/m².h.grd
Δt_{mi}	Diferența medie logaritmică de temperatură în stadiul i, grd
t_{1i}, t_{2i}	Temperaturile de intrare și de ieșire a fluidului tehnologic în stadiul i, °C
D_i	Debitul de fluid vehiculat prin stadiul i, kgf/h
c_i	Căldura specifică medie a apei între temperaturile t_i și t_{i-1}, kcal/kg. grd
r_i	Căldura latentă de vaporizare la temperatura t_i în stadiul i, kcal/kgf
V_i	Volumul expandorului sau al rezervorului de condensat, care reprezintă stadiul i, m³
W_i	Debitul de abur secundar rezultat prin expandare în stadiul i, kgf/h
v_i	Volumul specific al aburului secundar rezultat prin expandare, m³/kgf
i_m	Entalpia amestecului diferitelor debite de condensat cu temperaturi diferite introduse în stadiul i, kcal/kg
i_i	Entalpia condensatului la presiunea din stadiul i, kcal/kgf
D_k, i_k	Debitul, respectiv entalpia condensatului provenit de la faza k sau din exteriorul instalației și introdus în stadiul i, kgf/h, respectiv kcal/kgf
D_{i-1}, i_{i-1}	Debitul, respectiv entalpia condensatului provenit din stadiul i-l și introdus în stadiul i, kgf/h, respectiv kcal/kgf
D_a	Debitul de apă demineralizată introdus în stadiul D pentru acoperirea consumului suplimentar de condens necesar altor faze kgf/h
F	Factor de corecție a temperaturii medii logaritmice pentru aparate cu mai multe treceri în țevi și/sau în manta. Depinde de temperaturile fluidelor și este egal cu unitatea dacă unul dintre fluide se condensează sau se evaporă la temperatură constantă

Tabela 4 (continuuare)

Notația	Semnificația
g_i	Greutatea specifică a condensatului din faza i kgf/m³
W_{ia}	Debitul de apă demineralizată introdus în rezervorul de condensat pentru înlocuirea debitului de abur secundar expandat, kgf/h
x	Titlul aburului secundar care se separă în expandor sau în rezervorul de condensat
R	Randamentul termic al expandorului sau rezervorului de condensat care ține seama de pierderile de căldură în conducte sau în izolația termică a utilajului
I	Intensitatea limită admisă a volumului de abur, m³/m².h
$V_{apă}$	Volumul spațiului de apă a expandorului, m³
V_{abur}	Volumul spațiului de abur a expandorului, m³

Concluzii

Metoda programării dinamice, utilizată în studiul regimului optim de temperaturi ale fluidelor energetice, asigură găsirea soluțiilor prin analiza unui număr finit de variante. Totuși, volumul variantelor analizate este suficient de mare pentru a impune utilizarea unui calculator electronic.

Astfel, în exemplul studiat pentru fiecare stadiu s-a ales soluția dintr-un nr. de 800 de variante posibile, ceea ce înseamnă că pe ansamblul problemei s-au analizat 3200 de variante. Timpul de calcul în care se include extragerea pe bandă perforată a rezultatelor, exclusiv tipărirea lor, a fost de 1,7 min.

În cazul unor stadii sau chiar lanțuri de stadii în paralel, dificultățile cresc, deoarece va fi necesară o capacitate mare a memoriei calculatorului, iar timpul necesar pentru obținerea soluției devine important. Din acest punct de vedere, o analiză atentă a legăturilor dintre stadii este esențială dacă prin aceasta se pot elimina astfel de situații.

În funcție de capacitatea calculatorului de care se dispune și ținînd seamă de varietatea schemelor ce urmează să se studieze, se poate întocmi un program cu posibilități largi. Costul întocmirii acestui program devine mic în raport cu economia obținută pe ansamblu, dacă se vor studia mai multe instalații.

Bibliografie

1. Bellman, R. E. și Dreyfus, S. E. Programarea dinamică aplicată București, Ed. tehnică, 1967.
2. Kaufman, A. Metode și modele ale cercetării operaționale, I și II, București, Ed. științifică, 1967.
3. Cutcutache, A. În: Rev. Chim. nr. 11, 1969, p. 673.
4. * * * Manualul inginerului termotehnician, II, București, Ed. tehnică, 1961.

● ● ●

✧ ✧ ✧ RECENZII ✧ ✧ ✧

H. SANIELEVICI și L. FLORU: **„Sinteza intermediarilor aromatici și a coloranților"**, Ed. a 2-a, Editura Didactică și Pedagogică, București 1971, 432 p., format 245×180 mm.

Ca și prima ediție apărută în 1965, lucrarea cuprinde trei părți: în prima parte se descriu sintezele unor substanțe aromatice, în partea a doua sintezele unor coloranți organici, iar în partea a treia analizele tehnice uzuale. Față de ediția precedentă lucrarea prezintă aproximativ 100 sinteze noi, verificate de autori, legate de cele mai noi progrese realizate în industria intermediarilor aromatici și a coloranților organici. Remarcăm de asemenea îmbunătățirile aduse materialului teoretic general care precede fiecare capitol, precum și introducerea unei nomenclaturi mai potrivite, prezentîndu-se totodată și numerele din Colour Index pentru coloranții menționați.

Partea întîia cuprinde XIV capitole, sintezele intermediarilor aromatici fiind grupate după procedeele fundamentale implicate: sulfonare, nitrozare, nitrare, halogenare, reducere, arilare, alchilare, oxidare, condensare etc., ultimul capitol prezentînd obținerea unor intermediari de mare importanță practică, prin sinteze complexe, cu utilizări largi în cele mai diferite ramuri ale industriei organice de sinteză: coloranți, farmacie, antidăunători etc.

Partea a II-a — sinteza coloranților organici — cuprinde nouă capitole (XV—XXIII), sintezele fiind grupate corespunzător clasificării structurale a coloranților: azoici, arilmetanici, azinici, oxazinici, tiazinici, de sulf, antrachinonici, policiclocetonici și indigoizi, excepție făcînd coloranții reactivi și cationici prezentați în capitole separate. Această detașare, corespunzătoare clasificării tinctoriale a coloranților, o considerăm bine venită avînd în vedere importanța deosebită a acestor clase de coloranți în vopsirea modernă a fibrelor celulozice, respectiv a fibrelor poliacrilonitrilice.

În prezentarea sintezelor din acest capitol, autorii au dat dovadă de ingeniozitate în clasificarea materialului realizînd o îmbinare a celor două clasificări uzuale: structurală și tinctorială.

Faptul că nu a fost introdus un capitol special privind sinteza coloranților de dispersie (pentru fibre poliesterice), acești coloranți fiind tratați la clasele structurale corespunzătoare — de altfel foarte variate — dovedește încă odată grija autorilor pentru unitatea și claritatea materialului.

Partea a III-a—analize tehnice—cuprinde trei capitole (XXIV — XXVI) prezentînd analiza substanțelor anorganice, a substanțelor organice și a coloranților. Autorii au selectat cele mai uzuale metode de analiză, uneori curent utilizate și în urmărirea desfășurării industriale a proceselor tehnologice.

Prin structura sa, lucrarea „Sinteza intermediarilor aromatici și a coloranților" prezintă interes atît pentru studenții facultăților de chimie industrială și chimie pură, cît și pentru toți acei care lucrează în domeniul sintezei organice, mai ales prin faptul că sintezele prezentate sînt verificate experimental de autori. Considerăm că va fi deosebit de utilă apariția periodică a unor noi volume cu completări cuprinzînd cele mai valoroase realizări, mai ales în domeniul sintezei intermediarilor aromatici de largă utilizare.

STIRI DIN INTREPRINDERILE INDUSTRIEI CHIMICE

DUBLAREA PRODUCŢIEI LA COMBINATUL CHIMIC DIN ORAŞUL VICTORIA

În anul 1972, producţia Combinatului chimic-Victoria va înregistra, potrivit planului, un spor de 10% faţă de realizările anului trecut. Într-un sector de bază al producţiei, şi anume la secţia de răşini sintetice şi cleiuri, urmează să se obţină în acest an o creştere a producţiei de circa 25%.

Cel mai important eveniment al acestui an este începerea construirii, la uzina din Oraşul Victoria, a unei noi fabrici de metanol, a patra de acest fel. Noile lucrări de investiţii, perfecţionarea bazei tehnice actuale vor duce la realizarea unei producţii duble în anul 1975, faţă de realizările combinatului din anul 1970.

ACŢIUNI TEHNICE PENTRU ÎMBUNĂTĂŢIREA CALITĂŢII ACETILENEI

Un obiectiv important urmărit de specialiştii Uzinei chimice-Borzeşti este îmbunătăţirea calităţii acetilenei, utilizată la fabricarea policlorurii de vinil. În acest scop, în urma unor studii, s-a procedat la reţinerea sulfului din produsul finit, la reducerea procentului de propan în materia primă, realizîndu-se în acest fel un gaz cracat corespunzător posibilităţilor de purificare.

La îmbunătăţirea calităţii acetilenei au contribuit şi alte acţiuni tehnice, printre care montarea unor noi tipuri de răcitoare.

Aplicarea acestor măsuri va contribui pe lîngă îmbunătăţirea calităţii acetilenei la realizarea, în 1972, peste plan, a 150 t acetilenă.

PRIMUL COMBINAT DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE DIN VESTUL ROMÂNIEI

În zona industrială a oraşului Arad se construieşte primul combinat de îngrăşăminte chimice din vestul ţării. Noua unitate va intra în funcţiune în viitorii ani, cu o producţie fizică anuală de un milion tone îngrăşăminte. Ea va cuprinde o fabrică de amoniac, alta de acid azotic şi fabrica propriu-zisă de îngrăşăminte chimice.

Valorificarea superioară a diferitelor materii prime se va materializa aici într-o mare cantitate de îngrăşăminte chimice complexe, menite să satisfacă mai bine cerinţele sporite ale productiei agricole a ţării.

O NOUĂ FABRICĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE COMPLEXE

Pe platforma Combinatului chimic-Craiova se construieşte un nou obiectiv industrial: Fabrica de îngrăşăminte complexe, prevăzută să intre în funcţiune la sfîrşitul actualului plan cincinal. Anual ea va produce îngrăşăminte chimice pe bază de fosfor şi azot, ceea ce va face ca pînă în anul 1975 Combinatul din Craiova să-şi sporească potenţialul în acest domeniu cu mai mult de o treime.

Fabrica de îngrăşăminte complexe din Craiova, ale cărei documentaţii au fost întocmite de Institutul de proiectări pentru industria chimică anorganică IPRAN, va cuprinde un însemnat număr de obiective.

UN NOU INSECTICID: AVIOPINETOX

Uzina chimică din cadrul Grupului industrial de petrochimie-Borzeşti a început să producă „Aviopinetox" — insecticid utilizat împotriva dăunătorilor din vii, livezi şi terenuri accidentate.

Substanţele din care este format noul produs au o acţiune selectivă, nefiind dăunătoare insectelor polenizatoare şi, în special, albinelor.

Aviopinetox-ul poate fi utilizat în orice perioadă de vegetaţie a plantelor, chiar şi în înflorire, pe orice fel de teren, oricît de accidentat ar fi.

SE DEZVOLTĂ GRUPUL INDUSTRIAL DE PETROCHIMIE-PLOIEŞTI

Anul acesta se împlinesc 10 ani de la intrarea în funcţiune a primelor instalaţii ale Grupului industrial de petrochimie-Ploieşti, unitate modernă în plină dezvoltare. Aici se construiesc în prezent noi obiective importante. Printre acestea se numără instalaţia pentru fabricarea anhidridei ftalice, produs utilizat la obţinerea plastifianţilor şi a răşinilor sintetice. De asemenea, în cadrul grupului industrial se execută lucrări pentru mărirea capacităţii de producţie a Fabricii de polietilenă. Pe şantierul instalaţiei pentru obţinerea dimetiltereftalatului, substanţă folosită în fabricarea firelor şi fibrelor chimice, progresează lucrările ample de construcţii-montaj.

Prin intrarea în circuitul economic a acestor instalaţii şi a altora proiectate, Grupul industrial de petrochimie-Ploieşti va realiza mai bine de jumătate din producţia chimică a judeţului Prahova.

UTILIZAREA DISPOZITIVULUI „SILENS-COANDĂ" ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

Institutul pentru creaţie ştiinţifică şi tehnică din Bucureşti a realizat un nou tip de atenuator de zgomote bazat pe „efectul Coandă". Dispozitivul, cunoscut sub numele de „Silens-Coandă", care constituie obiectul unui brevet românesc de invenţie, este un atenuator de zgomote pentru expansiile de gaze şi abur din termocentrale, din unităţile industriei chimice, din staţiile de comprimare a gazelor şi din instalaţiile prevăzute cu sisteme de eşapare liberă în atmosferă. Prin folosirea lui se poate realiza o atenuare substanţială a zgomotelor produse de sursele menţionate şi întreaga bandă de frecvenţă audibile, reducîndu-se astfel nivelul zgomotului industrial sub cel prescris de normele de protecţia muncii.

Dispozitivele „Silens-Coandă", proiectate şi construite de Institutul pentru creaţie ştiinţifică şi tehnică, au fost montate pînă acum în industria chimică la Uzina de superfosfat şi de acid sulfuric din Năvodari şi la Grupul industrial de chimie din Rîmnicu-Vîlcea.

NOI PRODUSE LA SINTEZA-ORADEA

La uzina „Sinteza Oradea" a început fabricarea, pe bază de materii prime indigene, a trei noi produse: etilenvanilina, acidul izoftalic şi anhidrida trimetilică.

Numai prin realizarea instalaţiilor şi introducerea în fabricaţie a acidului izoftalic şi a anhidridei trimetilice se va realiza o sporire a producţiei valorice a uzinei de 20 mil. lei.

I. Ibănescu şi R. Z. Tudose

PROCESE DE TRANSFER ÎN FILME SUBŢIRI

II. Transfer de masă

Curgerea în filme subţiri şi-a găsit largi aplicaţii industriale ceea ce a impulsionat şi a lărgit sfera cercetărilor referitoare la acest proces. Filmele subţiri de lichid au următoarele domenii de aplicabilitate:

— la procesele de absorbţie cu mare degajare de căldură, unde absorbţia trebuie să se realizeze într-o cantitate mică de lichid;

— în procesele la care pierderea de presiune trebuie să fie mică, cum ar fi, de exemplu, evaporarea şi distilarea în vid înaintat;

— în cazul cînd timpul de staţionare în aparat trebuie să fie scurt;

— în procesele la care substanţele prelucrate sînt termolabile, bulele de vapori plecînd uşor din filmul de lichid, nu mai pot forma un strat izolator care să ducă la supraîncălziri locale.

Intensitatea transferului de masă sau de căldură depinde de hidrodinamica filmului de lichid, problemă care a fost tratată într-o notă anterioară [1].

În continuare se prezintă cîteva aspecte caracteristice ale transferului de masă în filme subţiri, aspecte care sînt în atenţia studiilor actuale.

1. Transferul de masă solid-lichid

Transferul de masă în filme subţiri poate avea loc de la o frontieră solidă la lichid (solvire), de la lichid la solid (cristalizare), de la o fază adiacentă filmului, către film, prin interfaţă (absorbţie, extracţie) sau de la film spre faza adiacentă (desorbţie, extracţie).

Lîngă frontiera solidă, o fracţiune din filmul lichid se mişcă laminar în toate regimurile de curgere a fazei lichide. Levici [2], a denumit această fracţiune din grosimea filmului „substrat laminar". Cum substratul laminar nu poate fi străpuns de nici un turbion din masa fluidului, rolul lui devine important, în special, la curgerea turbulentă. Rezistenţa la transfer se consideră, practic, concentrată în acest substrat laminar.

Kramers şi Kreyger [3], într-un studiu de solvire a unor plachete de acid benzoic în apă, admit că rezistenţa la transfer, printr-un film de lichid turbulent, este localizată lîngă frontiera solidă, adică în substratul laminar a lui Levici. Ei aduc ca argument rezultatele obţinute de Brötz [4], care a demonstrat experimental, prin distribuţie de coloranţi şi absorbţie de gaze, că există o amestecare internă, respectiv o difuziune turbulentă, numai în vecinătatea suprafeţei libere.

Brauer [5] a stabilit prezenţa amestecării în film cu ajutorul transferului de căldură, iar Atkinson [6] a studiat-o prin trecerea lichidului peste o discontinuitate şi i-a constatat prezenţa numai cînd curgerea este însoţită de valuri.

Grosimea substratului laminar variază cu regimul de curgere şi este proporţională cu „$5\left(\frac{\nu}{a}\right)^{1/2}$, „$a$" fiind gradientul de viteză.

În tratarea teoretică a transferului de masă în film se consideră că difuziunea este numai de natură moleculară, perpendiculară pe direcţia de curgere, iar profilul vitezei liniar [3] sau parabolic [7]. Curgerea se admite staţionară.

Schiţa modelului fizic de curgere, pentru cele două profile ale vitezei, este dată în figura 1.

Ecuaţiile diferenţiale ale transferului de masă au forma:

$$D\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} - ay\cdot\frac{\partial c}{\partial x} = 0 \qquad (1),$$

pentru profilul liniar al vitezei;

$$D\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} = \frac{\partial c}{\partial x}\left[2\frac{y}{\delta} - \left(\frac{y}{\delta}\right)^2\right] w_s \qquad (2),$$

pentru cel parabolic.

Ecuaţiile (1) şi (2), prin integrare şi transformare, duc la relaţii de calcul al coeficientului de transfer de masă (k) solid-lichid:

$$k\left(\frac{\nu\cdot x^3}{g^2 D^6}\right)^{1/9} = 0{,}808\, F^{1/3} \qquad (3)$$

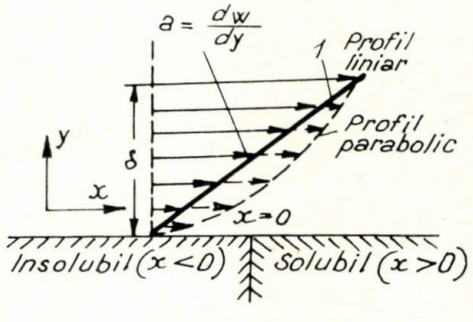


Fig. 1. Schiţa modelului fizic de curgere.

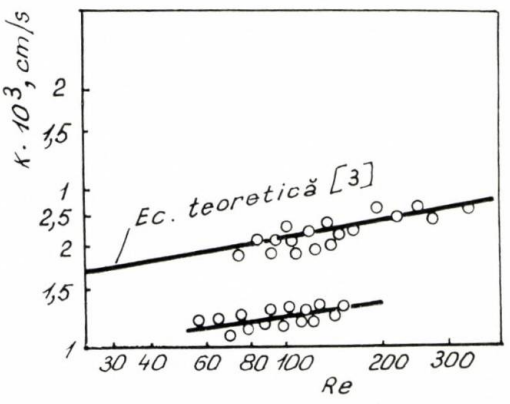


Fig. 2. Compararea teoriei cu experiența pentru sistemele acid benzoic — apă și β-naftol — apă.

$$k = 0{,}914\ \mathrm{Re}^{1/9} \left[\frac{(g \cdot \sin \theta)^2 D^6}{L^3 \cdot \nu} \right]^{1/9} \qquad (4)$$

unde:

F este funcția ce depinde numai de numărul Reynolds;

L — lungimea filmului.

Experiențele au arătat că există o bună concordanță cu teoria substratului laminar pentru transferul acidului benzoic în apă și diferențe mari față de teorie pentru β-naftol. Pînă în prezent nu s-a putut explica comportarea diferită a β-naftolului care dă coeficienți de transfer experimentali mult mai mici decît acei teoretici (fig. 2).

S t i r b a și H u r t [8] au obținut coeficienți ceva mai ridicați pentru β-naftol, ca urmare a extinderii stratului-limită de transfer de masă în stratul turbulizat de valuri, prin folosirea unei suprafețe de transfer cu lungime mare.

Cele menționate duc la concluzia că, în cazul transferului de masă solid-lichid, procesul este controlat numai de substratul de difuziune laminară, iar valurile nu afectează deloc sau afectează foarte puțin lichidul adiacent frontierei solide și că teoria unui film continuu, neted, laminar, prevede în mod corespunzător acest transfer. Anomalia β-naftolului nu poate infirma această concluzie.

2. **Transferul de masă gaz-lichid**

Intensitatea transferului de masă gaz-lichid, la temperatură constantă, exprimată prin coeficienții de transfer de masă, depinde, în special, de natura fazelor contactate, de hidrodinamica sistemului, care intervine prin aportul adus de difuziune convectivă, și starea suprafeței. Pentru un sistem dat, intensitatea transferului depinde numai de hidrodinamica fazelor puse în contact. Oricare ar fi metoda folosită în schimbarea hidrodinamicii, scopul final este creșterea gradului de turbulență a fazelor, deci o omogenizare cît mai rapidă a concentrației, fapt ce face ca intensitatea transferului să se mențină la o valoare ridicată. De aceea, în prezent, un număr din ce în ce mai mare de lucrări științifice sînt axate pe schimbarea hidrodinamicii fazelor în vederea intensificării procesului de transfer de masă și de căldură. O dată cu turbulizarea fazelor, se micșorează și grosimea substratului laminar, element principal în ordinul de mărime al rezistenței la transfer. Cercetările pentru transferul de masă gaz-lichid se fac, în general, pe coloane cu pereți udați [3, 6, 7, 9—38].

a. *Transferul de masă în regim laminar fără valuri*

Primele studii de transfer de masă și căldură s-au făcut în curgerea laminară fără valuri (Nusselt, 1906). Tratarea teoretică a acestui transfer este simplă, și rezultatele au corespuns întotdeauna cu experiența.

În prezent, regimul laminar fără valuri este folosit numai pentru verificarea unor teorii sau ipoteze noi în domeniul curgerii sau pentru studiul unor noi sisteme.

b. *Transferul de masă în curgerea laminară cu valuri*

Prin ondularea suprafeței lichidului crește interfața între faze. Majoritatea studiilor arată că nu se pot obține creșteri ale interfeței mai mari de circa 10%. B r a u e r [5] a obținut creșteri ale suprafeței de 0,5—3%. Pe baza datelor experimentale, el face afirmația că influența suprafeței ondulate asupra transferului de masă sau de căldură este fără importanță, și de aceea nu ține cont de creșterea interfeței în studiile sale. Numai T a i l b y și P o r t a l s k i [39] au obținut creșteri deosebit de mari — 150%.

L e v i c i [2], într-o analiză făcută pentru curgerea bidimensională, a dedus teoretic că fluxul de masă transferată prin lichid este mai mare cu aproximativ 15%, în cazul curgerii laminare cu valuri, față de acea fără valuri. Dar valorile experimentale ale vitezei de absorbție gaz-lichid sînt mult mai mari decît acelea teoretice [4, 13, 39]. De cele mai multe ori, creșterea vitezei de absorbție atinge valori cu 100—200% mai mari decît valorile corespunzătoare calculelor teoretice.

S-au încercat diverse modele fizice și teoretice pentru explicarea acestei neconcordanțe [1]. Cei mai mulți cercetători admit că valurile superficiale produc un mare grad de amestecare prin crearea de turbioane interne de tip „rulou", a căror acțiune se reflectă în datele experimentale ale transferului de masă [7, 40—43]. Totodată, are loc și o reînnoire continuă a suprafeței.

Experimental, s-a constatat că și micile încrețituri de pe suprafață creează o oarecare amestecare ce intensifică transferul de masă [44, 45].

J e p s e n și colab. [31], pentru a explica creșterea intensității transferului de masă din curgerea cu valuri, au emis un nou model fizic deosebit de restul modelelor. Ei consideră că lîngă ambele fețe ale filmului de lichid se formează turbioane care se întîlnesc în regiunea centrală și produc maximum de turbulență. Ca argument în confirmarea acestei ipoteze se aduce modul de variație a concentrației bioxidului de carbon într-un film de apă ce curge pe un perete înclinat (fig. 3). Concentrația bioxidului de carbon a fost măsurată interferometric.

Din figura 3, se vede că intensitatea difuziunii este minimă la interfețe și maximă spre centrul peliculei, pentru numere Reynold mai mari de 700 $\left(\mathrm{Re} = \frac{4W}{\eta}\right)$. Maximul este cu atît mai accentuat cu cît regimul de curgere se apropie de limita turbulenței complet dezvoltate. Valurile manifestă un efect de comprimare și de dilatare, similar cu un proces de agitare. Comprimarea și expandarea se fac între cei doi „pereți", formați din fața liberă care acționează ca o membrană elastică și suprafața frontierei solide. Se poate considera că se formează un film turbulent, mărginit de două subfilme laminare. Pentru acest model fizic amplitudinea și frecvența valurilor nu par a fi necesare în corelarea difuzivității turbulente.

Modelul prezentat este în opoziție cu cel propus de S t i r b a și H u r t [8], care admit, în modelul lor, că intensitatea procesului de difuziune este constantă pe toată grosimea filmului.

Este interesant faptul că nici un profil experimental al vitezei medii în film nu corespunde cu profilul concentrației obținut de J e p s e n, cu excepția lui B r e b e n t e și R u c c k e n ș t e i n [46], care au propus pentru viteză, în anul 1968, un profil similar cu cel al lui J e p s e n pentru concentrație.

Conform teoriei lui B a n e r j e e și colab. [42, 47], coeficientul de transfer de masă poate fi calculat pe baza lungimii de undă, a frecvenței valurilor și a vitezei de curgere a lichidului. La această teorie nu este necesară cunoașterea profilului vitezei din film. Fiecare val se consideră asociat cu un turbion, ce apare la o anumită distanță de interfața liberă, pe care o reînnoiește parțial.

Cele menționate au permis stabilirea următoarei relații de calcul al coeficientului de transfer de masă (k):

$$k = D^{5/8} \frac{0{,}7}{h^{1/7} \cdot \tau^{1/8}} \qquad (5)$$

unde:

h este distanța medie de apropiere a turbioanelor de interfața liberă;

τ — timpul mediu al perioadei între două turbioane consecutive.

Atît h, cît și τ sînt în funcție de numărul Reynolds și de proprietățile lichidului. Concordanța între teorie și experiență este bună.

În curgerea turbulentă, viteza de transfer de masă la fața liberă a filmului poate fi redată de viteza de disipare vîscoasă, care controlează intensitatea procesului. Coeficientul de transfer de masă se poate calcula în funcție de numărul Reynolds al fazei lichide cu relația:

$$k = 2{,}93 \cdot 10^{-3} \sqrt{D} . \mathrm{Re}^{0{,}933}. \qquad (6)$$

R e k e r și colab. [48] au studiat cum și cît influențează creșterea ariei interfaciale, cauzată de valuri, intensitatea transferului de masă la coloane cu pereți udați în exterior. Pentru aceasta au vaporizat metanol și tetraclorură de carbon în aer și tetraclorură de carbon în heliu, la temperatura de 10—20°F (fig. 4). Vaporizări similare au făcut T o r r și colab. [49] și S t r u m i l l o și colab. [5].

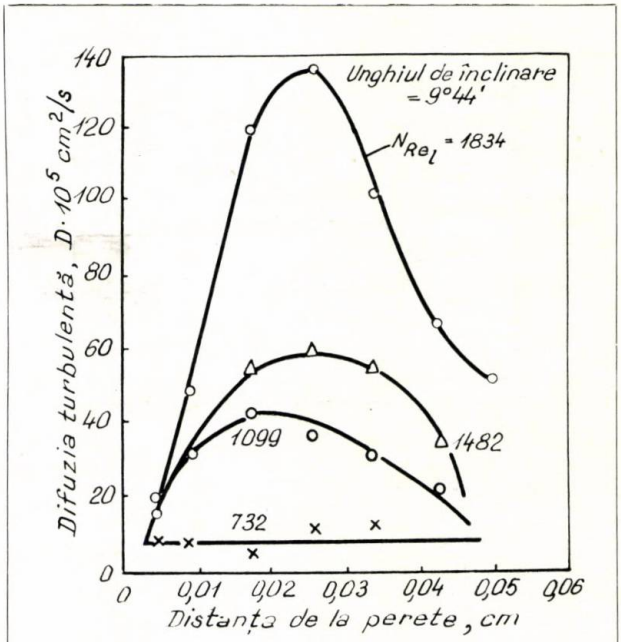


Fig. 3. Variația coeficientului de difuziune turbulentă prin film, în funcție de distanța de la perete.

Din figura 4 se vede că efectul de creștere a interfeței asupra transferului de masă nu este același pentru toate sistemele și el depinde de proprietățile sistemului încercat.

Marea varietate a datelor referitoare la influența valurilor în transferul de masă se explică parțial și prin diferențele existente între proprietățile sistemelor studiate, proprietăți care fac ca interacțiunea dintre cele două faze și specii de molecule să fie diferită.

3. Influența diverșilor factori asupra transferului de masă gaz-lichid

Printre factorii care influențează transferul de masă gaz-lichid se numără: unghiul de înclinare a suprafeței de curgere, geometria aparatului, rugozitatea, debitul, temperatura și viscozitatea lichidului, concentrația gazului ce se transferă și prezența agenților activi de suprafață.

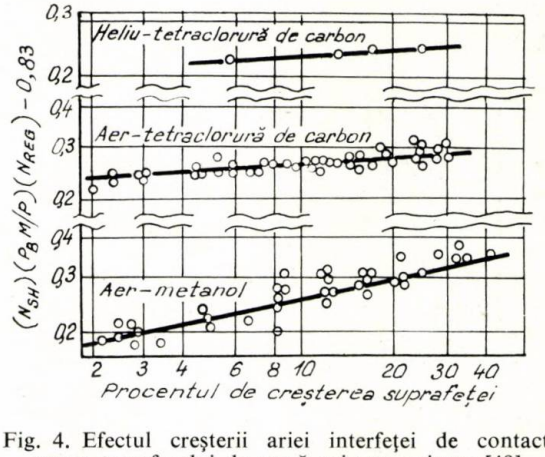


Fig. 4. Efectul creșterii ariei interfeței de contact asupra transferului de masă prin vaporizare [48].

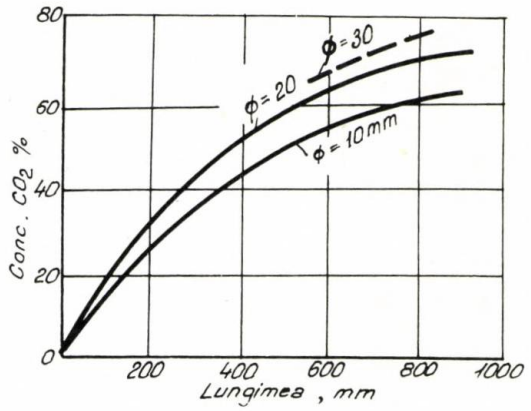


Fig. 5. Variația concentrației bioxidului de carbon în soluție, la ieșirea din aparat, în funcție de lungimea coloanei.

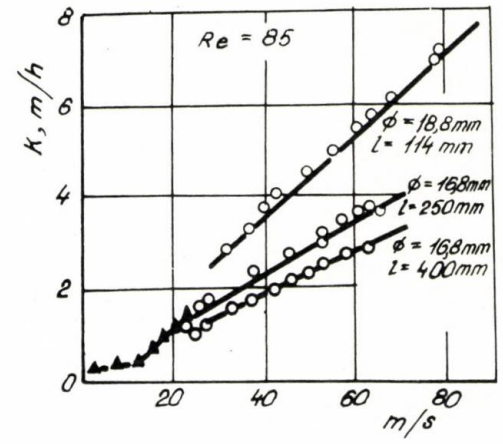


Fig. 6. Variația coeficientului total de transfer de masă (k), în funcție de viteza gazului, la diverse diametre și lungimi ale aparatului.

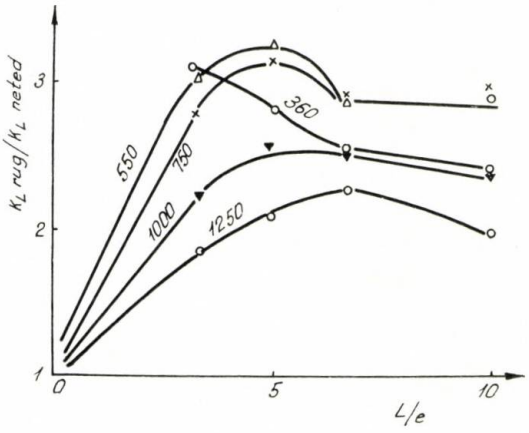


Fig. 7. Variația raportului k_{rugos}/k_{neted}, în funcție de raportul l/e, pentru sistemul bioxid de carbon—apă (a se vedea și fig. 8).

a. *Unghiul de înclinare a suprafeței de curgere*

Coeficientul de transfer de masă din filmul de lichid crește o dată cu creșterea unghiului de înclinare, dar nu în mod constant. Cele mai accentuate creșteri, după Oliver și Atherinos [7], au loc între 0—25 și 50—90°. Cu cît unghiul de înclinare este mai mare, cu atît abaterea de la teoria filmului neted este mai accentuată, respectiv valorile coeficienților de transfer sînt mai mari, putînd atinge la 90° majorări de 25%. Se știe că, pe măsură ce panta crește, lungimea de apariție a valurilor și lungimea de undă descresc, iar viteza valului crește. Creșterile referitoare la coeficienții de transfer sînt atribuite variației acestor mărimi.

b. *Geometria aparatului*

Influența dimensiunilor geometrice asupra transferului de masă s-a studiat prin variația atît a diametrului, cît și a lungimii aparatului de transfer [7, 21, 51—53].

Transferul de masă crește cu creșterea lungimii sau a diametrului la coloanele cu pereți udați, pentru viteze obișnuite de curgere a gazului, și scade cu creșterea lungimii tubului și cu raportul „diametru/lungime", la viteze mari ale gazului (peste 20 m/s). Figurile 5 și 6 sînt edificatoare în acest sens.

c. *Rugozitatea*

Toate suprafețele solide prezintă asperități care pot influența procesele de transfer de moment, de masă și de căldură. Una dintre fețele filmului de lichid fiind liberă, asperitățile care formează rugozitatea modifică ușor hidrodinamica filmului și, prin aceasta, transferul de masă.

Pînă în prezent, s-au făcut relativ multe studii asupra rolului jucat de rugozitate asupra transferului de masă. Cele mai noi și mai cuprinzătoare studii sînt cele ale lui Săveanu și colab. [54—57], [59], Mahato și colab. [58] și Davies și colab. [30].

Rugozitatea intensifică fenomenele de transfer de masă și de căldură. Gradul de intensificare nu este același în toate cazurile. El depinde de numărul elementelor rugoase pe unitatea de suprafață, de forma și de înălțimea lor și de modul în care sînt distribuite pe suprafața de transfer. Pentru o rugozitate dată, intensificarea este maximă numai la un anumit număr de elemente rugoase pe unitatea de suprafață, care ar putea fi numit „număr optim". În afara numărului optim de asperități, intensificarea descrește în valoare absolută, dar rămîne întotdeauna superioară suprafețelor netede (fig. 7).

Aranjarea optimă este aceea care poate realiza o curgere cu interferență de valuri [30], așa cum se vede în figura 8, c. După Săveanu și colab. această interferență este maximă cînd distanța dintre asperități este egală cu lungimea de undă a lichidului.

Levici explică variația transferului de masă după o curbă ce are un maxim, prin schimbarea grosimii substratului laminar. În jurul vîrfurilor asperităților, cînd acestea depășesc grosimea stratului laminar, apare un strat de lichid cu turbulență potolită, suprapus peste substratul laminar. Astfel, gro-

simea stratului de difuziune moleculară, care formează rezistența de bază la transferul de masă, crește, iar viteza de transfer începe să scadă față de valoarea maximă. Este de la sine înțeles că aceasta se întîmplă numai dacă și numărul de asperități, pe unitatea de suprafață, depășește valoarea optimă, adică cea corespunzătoare maximului. Explicația dată de L e v i c i este în concordanță și cu teoria interferenței valurilor dintre două asperități consecutive, dată de D a v i e s și colab. [30]. Conform acestei teorii, valurile nu se pot dezvolta complet și, deci, nu se pot interfera cînd numărul asperităților este mare, pe unitatea de suprafață și, în loc să apară o interferență a valurilor, se produce o stocare a lichidului între asperități (fig. 8, d). Stocarea lichidului împiedică acțiunea intensă a difuziunii convective între asperități. Această difuziune rămîne activă numai în zona redusă a vîrfurilor asperităților. Rezultă, în total, o diminuare a vitezei de transfer de masă față de valoarea maximă, dar, așa cum s-a mai spus, valoarea absolută este întotdeauna superioară celei de la pereții netezi.

Amplificarea maximă a transferului de masă, obținută cu ajutorul rugozității artificiale, este de circa 4 ori. Nu există o relație generală pentru calculul coeficientului de transfer de masă, ci numai relații valabile pentru fiecare tip de rugozitate experimentat.

d. *Debitul de lichid*

Mulți cercetători au obținut o creștere a coeficientului de transfer de masă o dată cu creșterea debitului de lichid, respectiv a numărului Reynolds al fazei lichide [7, 21, 27, 52, 56, 60, 62]. Creșterea este mai accentuată la debite mici și tinde spre o valoare constantă la debite mari. Efectul redus la debite mari, rezultă dintr-o creștere a lungimii de stabilizare a filmului cu valuri și, parțial, de la variația caracteristicilor curgerii cu valuri.

Totuși, în cazul absorbției amoniacului în apă, unii cercetători au obținut o curbă de variație a coeficientului de transfer de masă ce prezintă un minim foarte aplatizat. Astfel, unul dintre autori [51] obține o scădere a coeficientului de transfer de masă pînă la Re = 500, după care se menține aproximativ constant pînă la Re = 2000, de unde începe să crească (fig. 9).

Din figura 9 se mai vede că forma curbelor se menține aceeași chiar dacă faza gazoasă este pulsată.

S ă v e a n u și I b ă n e s c u [57] obțin pentru același sistem, variații similare cu ale lui T u d o s e [51], prin variația debitului de lichid și de gaz.

Rezultatele din lucrările [51, 57] sînt în concordanță și cu ecuația lui Kamei și Oishi [61], reprezentată în figura 10 [52].

Figura 10 mai conține rezultatele experimentale și teoretice la o serie de cercetători — menționate în textul figurii — care au obținut mici creșteri ale coeficientului de transfer de masă, pe tot domeniul de debite ale sistemului bioxid de carbon — apă.

În toate cazurile menționate, variațiile coeficientului de transfer de masă nu sînt deosebit de mari. Sub acest aspect, debitul de lichid nu poate fi un element hotărîtor în ceea ce privește creșterea coeficientului de transfer de masă, la aparatele peliculare.

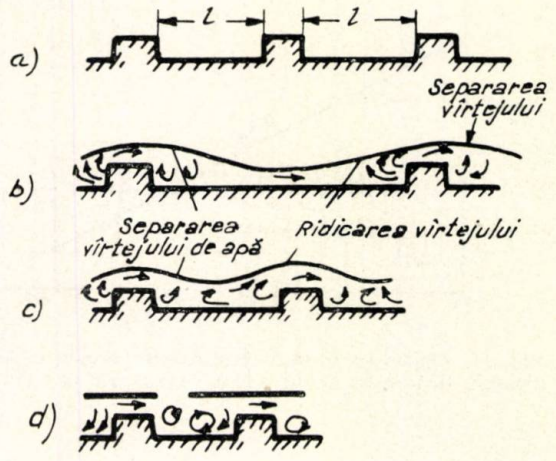


Fig. 8. Distribuția rugozității folosită de Davies [30]. La toate plăcile $r/e = 1{,}67$, iar distanța "l" variabilă.

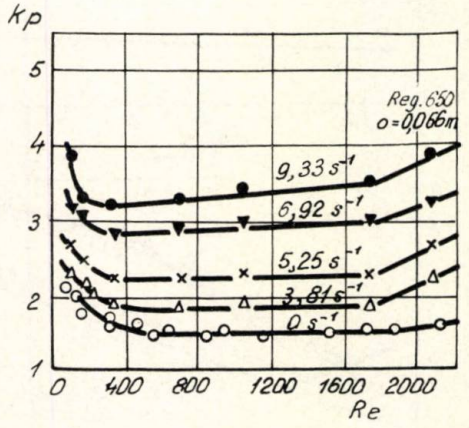


Fig. 9. Variația coeficientului total de transfer de masă (K_p) în funcție de numărul Reynolds al fazei lichide $\left(\mathrm{Re} = \frac{4W}{\eta}\right)$, pentru sistemul amoniac — apă.

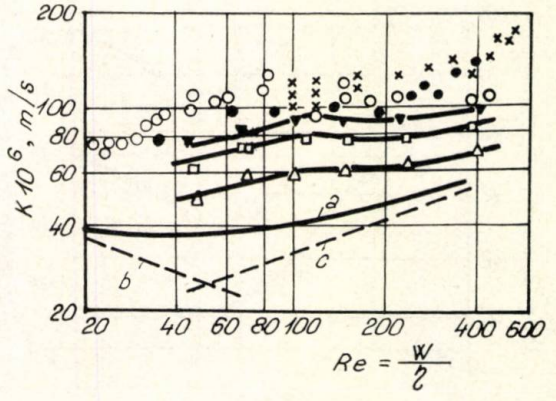


Fig. 10. Variația coeficientului de transfer de masă în funcție de numărul Reynolds [52]:

Δ, □, ▲ — Malevski; ○ — Hikita ș.a.; ● — Emmert și Pigford; × — Kamei și Oishi; *a* — ecuația lui Kamei și Oishi; *b* — ecuația lui Hikita ș.a.; *c* — ecuația lui Brauer.

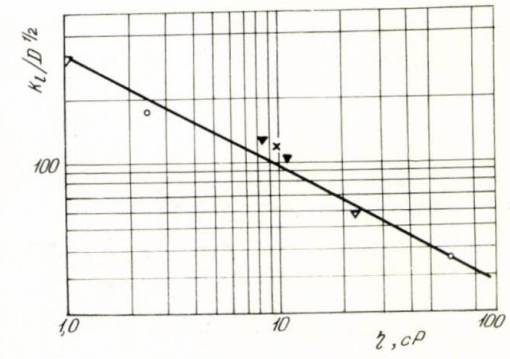


Fig. 11. Efectul viscozității absorbantului asupra coeficientului de transfer de masă la debit constant de lichid.

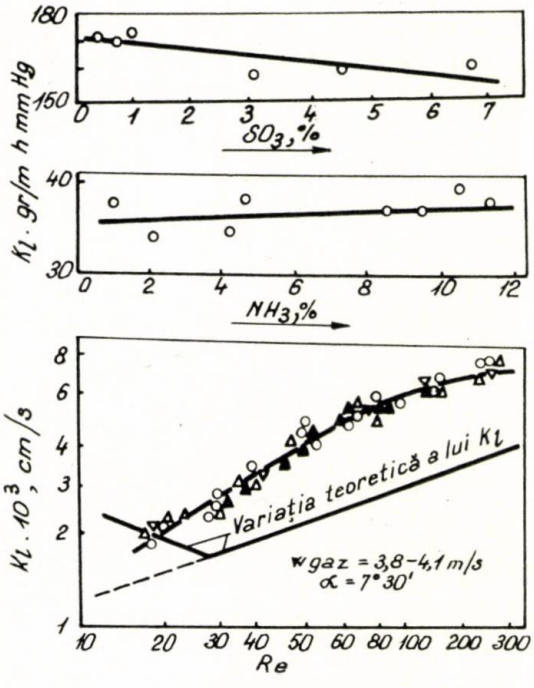


Fig. 12. Variația coeficientului de transfer de masă în funcție de concentrația gazului.

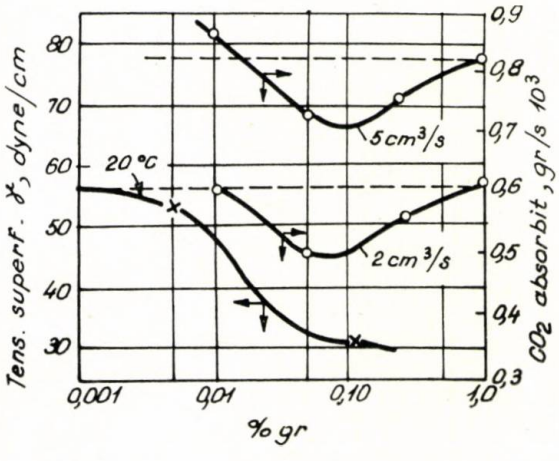


Fig. 13. Variația vitezei de absorbție a bioxidului de carbon în funcție de concentrația soluției apoase de dodecilsulfat de sodiu impurificat cu 2% dodecanol.

e. *Temperatura și viscozitatea fazei lichide*

Temperatura are un efect negativ asupra transferului de masă, adică ea micșorează coeficientul de transfer. Acest fapt este de așteptat, deoarece o dată cu creșterea temperaturii, scade solubilitatea gazului și crește procesul de difuziune inversă, din faza lichidă în faza gazoasă. Scăderea devine mai accentuată numai la temperaturi mari [60]. Desigur, această influență este valabilă numai pentru transferul de masă gaz-lichid, nu și pentru la cel solid-lichid.

N o r m a n și S a m m a k [38] au studiat influența viscozității asupra transferului de masă, într-o coloană peliculară prevăzută cu un șir de sfere, absorbind bioxid de sulf și bioxid de carbon, în diverse lichide organice ce au prezentat variații ale viscozității cuprinse între 0,4 și 60 cP. Concluzia generală a fost că viscozitatea micșorează coeficientul de transfer. În figura 11 este redat modul de variație a coeficientului de transfer de masă în funcție de viscozitate.

f. *Concentrația gazului ce se transferă*

Literatura dispune de puține date privind variația coeficientului de transfer de masă în funcție de concentrația gazului ce se absoarbe. Datele existente nu sînt concludente. R a m m și colab. [60], obțin o ușoară scădere a coeficientului de transfer de masă în cazul absorbției bioxidului de sulf în acid sulfuric monohidratat, iar C e r t k o v și colab. [27] obțin o ușoară creștere, dar pentru sistemul amoniac-apă. În ambele cazuri, variațiile sînt așa de mici încît, practic, coeficientul de transfer de masă se poate considera independent de concentrația gazului.

O l i v e r și A t h e r i n o s [7] nu au găsit o dependență între coeficientul de transfer de masă și concentrația bioxidului de carbon din faza gazoasă (c_{CO_2} = 10—75%). Comportări similare au obținut B a i r d și D a v i d s o n în cazul absorbției într-un jet de lichid [62]. Pe baza celor menționate se pare că rezistența principală la transferul de masă gaz-lichid rămîne de partea lichidului, indiferent de solubilitatea gazului în lichidul respectiv. Figura 12 conține modul de variație a coeficientului de transfer de masă (k_l), în funcție de concentrația gazului, pentru trioxid de sulf, amoniac și bioxid de carbon.

g. *Efectul agenților activi de suprafață*

Rolul agenților activi de suprafață asupra proprietăților interfeței, cum ar fi, de exemplu, tensiunea superficială, este cunoscut, dar influența ei asupra vitezei de transfer nu este încă pe deplin lămurită. Aceasta se datorește faptului că experiențele pentru transferul de masă se fac cu sisteme peliculare în mișcare și adiția agenților activi de suprafață alterează hidrodinamica filmului de lichid. Efectul agenților activi de suprafață este greu de separat de rezistența superficială specifică lichidului absorbant.

Concepțiile și rezultatele privind acțiunea agenților de suprafață asupra hidrodinamicii și transferului de masă sînt contradictorii. De exemplu, în prezența unor agenți de suprafață variația înălțimii unității de transfer prezintă un maxim, iar la alții o descreștere continuă pînă la o valoare constantă. E m m e r t

și Pigford [13] afirmă, pe bază de date experimentale, că singurul efect al agenților activi de suprafață constă în eliminarea ondulării suprafeței. Există o discrepanță între rezultatele teoretice și cele experimentale. Cullen și Davidson [65] ajung la concluzia că discrepanța se datorește rezistenței interfaciale suplimentare cauzată de prezența agenților activi de suprafață. Ei fac încercări absorbind bioxid de carbon în apă, care conține agenți activi puri și impurificați. Încercările făcute cu agenți puri, au arătat că ei nu au nici un efect asupra vitezei de transfer, iar acei impurificați influențează foarte mult cantitatea de bioxid de carbon transferată. În figura 13 este reprezentată variația cantității de bioxid de carbon absorbit, în funcție de concentrația agentului de suprafață impurificat special cu 2% dodecanol, iar în figura 14 aceeași variație, dar pentru agenți activi comerciali considerați, desigur, impuri.

Din figurile 13 și 14, se vede că, în ambele cazuri, curba de variație a vitezei de absorbție prezintă un minim la o anumită concentrație a agentului activ de suprafață, deși tensiunea superficială scade continuu. Acest mod de variație este dat pe seama impurităților, deoarece la produsele pure autorii nu au obținut variații similare. O comportare asemănătoare o are viscozitatea superficială, dar ea nu poate explica modul de variație obținut de Cullen și Davidson. Interesant este faptul că la extracția în picături, Bejan [66] a obținut cu agenți puri rezultate asemănătoare cu ale lui Cullen și Davidson. În funcție de concentrația agentului activ de suprafață, intensitatea transferului de masă, în extracție, prezintă un minim. Bejan explică această comportare prin sensul diferit de acționare a gradienților de concentrație a solutului și a substanței tensioactive și anularea gradientului de tensiune superficială la o anumită concentrație a agentului activ de suprafață. Gradientul de tensiune superficială variază din cauza distribuției neomogene a substanței tensioactive pe suprafața picăturii în mișcare.

În cazul sistemelor gaz-lichid, intensitatea procesului de transfer de masă este strîns legată de mișcarea internă a lichidului. Conform ultimelor studii ale hidrodinamicii filmelor de lichid, în zonele cu grosime minimă apare, în interiorul filmului, o intensă mișcare turbionară, continuă. Această mișcare este considerată ca fiind cauza valorilor crescute ale coeficienților de transfer de masă experimentali, față de cei teoretici.

Substanțele tensioactive au proprietatea de a atenua ondularea suprafeței, respectiv ele micșorează amplitudinea valurilor și măresc lungimea de undă. Scăderea amplitudinii și creșterea lungimii de undă sînt cu atît mai accentuate cu cît concentrația substanței tensioactive este mai mare. Prin micșorarea amplitudinii scade viteza de circulație a lichidului în cadrul turbioanelor, iar prin creșterea lungimii de undă, scade numărul lor pe unitatea de lungime a filmului. Aceste modificări sînt reprezentate în figura 15.

Ambele efecte acționează în sensul scăderii intensității transferului de masă.

Cele prezentate explică variația transferului de masă pentru ramura descendentă a curbei de variație din figurile 13 și 14. Partea ascendentă s-ar putea

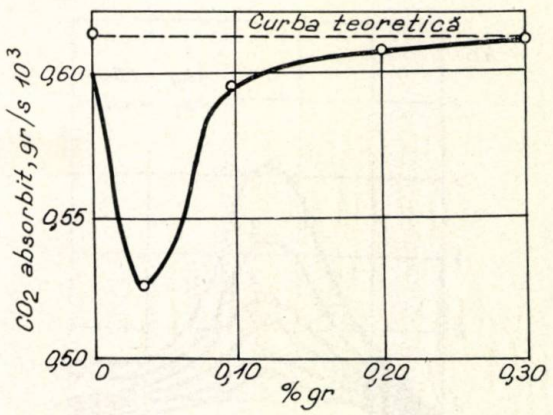


Fig. 14. Variația vitezei de absorbție și a tensiunii superficiale în funcție de concentrația în Lissapol.

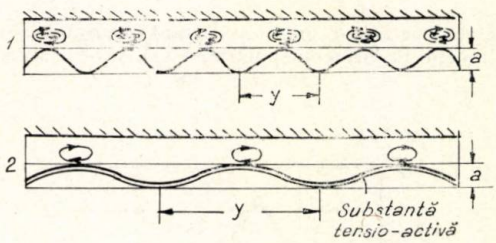


Fig. 15. Forma suprafeței filmului de lichid:
1 — lichid fără substanțe tensioactive; *2* — lichid prevăzut cu substanțe tensioactive.

explica numai dacă se ia în considerare teoria lui Massot [41], care arată că variația lungimii de undă în funcție de numărul Weber trece printr-un minim. Atunci, într-adevăr, și variația intensității transferului de masă ar putea să se facă tot după o curbă cu un minim în funcție de concentrația agentului tensioactiv, scăzînd la concentrații mai mici ale substanței tensioactive și crescînd la cele mai mari. Este posibil ca și în cazul de față să apară două efecte contrare, ca la extracția în picături, efecte care să determine variația coeficientului de transfer de masă după o curbă cu minim.

Problema influenței agenților activi este încă în atenția cercetătorilor, neputînd fi elucidată complet pînă în prezent.

4. Transferul de masă pe suprafețe cu discontinuități

Acest transfer se referă la viteza de absorbție a unui gaz într-un film de lichid care curge peste o suprafață discontinuă, cum ar fi: sfere [35, 36] sau discuri [32] înșirate distanțat pe un ax vertical, plăci plane întrerupte din loc în loc [37] și plăci plane așezate în zig-zag [6] sau alte forme [38].

În general, coeficientul de transfer de masă crește în prezența discontinuităților. Explicația unanim admisă se bazează pe apariția unei amestecări intense în intervalul de discontinuitate. Totuși, calculele făcute în ipoteza amestecării complete între discontinuități dau valori ale coeficientului de transfer mai mici decît cele experimentale, ceea ce înseamnă că

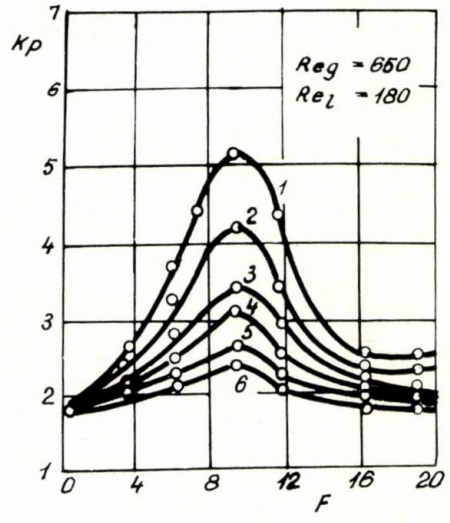


Fig. 16. Variația coeficientului total de absorbție (K_p) în funcție de prezența pulsațiilor (f), pentru sistemul amoniac—apă.

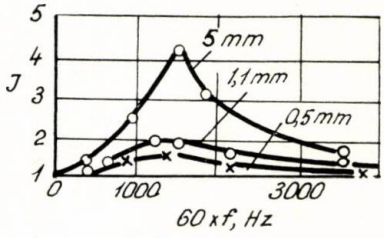


Fig. 17. Variația factorului de intensitate (I) în funcție de frecvența oscilațiilor, la diferite amplitudini.

amestecarea are loc și de-a lungul întregii suprafețe de lichid, evident, la scară mai redusă.

Atkinson și Taylor [6] ajung la concluzia că valurile, în cazul suprafețelor în zig-zag, sînt acelea care produc amestecarea hidrodinamică la discontinuități; în lipsa valurilor, amestecarea este absentă. La aceeași concluzie ajung și Ratcliff și Reid [33], în cazul curgerii pe sfere.

Ronco și colab. [35], lucrînd cu un număr de sfere diferit, la diverse numere Reynolds, trag concluzia că, pentru 10 sfere și numere Reynolds ale fazei lichide mai mici ca 30, amestecarea nu are loc. Pentru valori mai mari ale numărului Reynolds amestecarea este parțială, iar pentru numere Reynolds superioare lui 1 000 este totală. Mai mult, la 10 sfere nu s-au observat valuri pe suprafața lichidului, dar cînd s-au pus 20 de sfere, suprafața s-a ondulat, iar coeficientul parțial de transfer de masă a crescut și a corespuns cu acela din cazul amestecării totale a fazei lichide. Neconcordanța dintre datele diverșilor autori este dată tocmai pe seama variației numărului de elemente folosite în experimentare și deci prin prezența sau absența de valuri care să producă amestecarea fazei lichide. Dacă se ia în considerare și faptul că la un film în curgere, peste o serie de discontinuități, distanța pînă la punctul de începere a ondulării lichidului descrește cu debitul de lichid, atunci se explică de ce la coloanele cu umplutură și chiar la cele peliculare există o atît de mare varietate de coeficienți și exponenți la ecuațiile criteriale de calcul.

Apariția valurilor la un număr mai mare de 10 sfere s-ar putea explica prin creșterea lungimii de stabilizare a filmului în prezența discontinuităților.

5. Intensificarea transferului de masă

Procedeele de intensificare a transferului de masă se bazează pe modificarea suprafeței interfeței sau a hidrodinamicii fazelor. Iată cîteva din mijloacele de intensificare: ondularea suprafeței, rugozitatea, pulsațiile, vibrațiile, cîmpurile electric, magnetic și sonice, agitarea, crearea de spumă, fluidizarea etc. Desigur, unele se pot aplica și la curgerea în filme subțiri.

Wathson și Thomas [67] au studiat experimental mărirea coeficientului de transfer de masă, în fază lichidă prin folosirea unor fire cilindrice, dispuse în filmul de lichid dintr-un canal, perpendicular pe direcția de curgere a lichidului. Malafeev și Maliusov [68], Săveanu și colab. [55, 69, 70] au folosit ca promotori de turbulență fire metalice înfășurate sub formă de spirală pe suprafața de curgere, pentru separarea prin distilare a unui amestec etanol-apă și absorbția amoniacului în apă. Recent, metoda de intensificare utilizată de Săveanu și colab. [55] a fost folosită de Ermakov și colab. [54] în studiul absorbției peliculare a bioxidului de carbon în apă, la viteze ale gazului de 13—16 m/s. Ei au obținut intensificări ale transferului de masă de 1,5—2 ori. Încercări similare de intensificare au făcut Nikolaev [71] și Alîmov [72] cu o spirală plasată în faza gazoasă, obținînd creșteri de 2—3 ori în cazul absorbției bioxidului de carbon în apă.

Intensificarea prin pulsare a fazei gazoase, inițiată și apoi amplu dezvoltată de unul dintre autori [52, 73—79], a atins valori de 210% la absorbția în coloane cu pereți udați, iar prin vibrarea fazei lichide Bresznajder și Pasiuk [80, 82] au obținut intensificări de aproape 100%.

Cîteva din datele experimentale obținute de Tudose sînt date în figura 16, iar din cele obținute de Bresznajder și Pasiuk în figura 17.

Oliver și Atherinos [7] au suprapus mișcării lichidului pe un plan înclinat vibrații perpendiculare și au obținut un sistem de ondulații complexe, care provoacă mai degrabă o reducere decît o creștere a coeficientului de transfer de masă. Ondulațiile provocate de vibrații domolesc valurile naturale de tip rulou și diminuează intensitatea transferului de masă.

Încercări pentru intensificarea procesului de transfer de masă, cu rezultate pozitive, s-au făcut și prin agitarea filmului de lichid cu ajutorul a două inele mișcate în sus și în jos prin masa filmului [83] și prin agitarea fazei gazoase cu ajutorul unor palete verticale plasate pe axul coloanei [84].

Thomas și Hayes [85] au studiat condițiile de evaporare a apei pe un tub cilindric cu aripioare longitudinale. Față de tubul fără aripioare, ei au obținut creșteri de 3—10 ori. În acest caz, un rol mare îl are transferul de căldură, care se intensifică foarte mult din cauză că tensiunea superficială tinde să

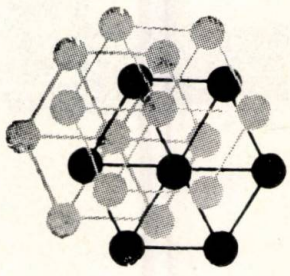
canalizeze masa lichidului în unghiurile formate de aripioare, unde rezultă șuvoaie de lichid cu o puternică agitare internă. Rezultate satisfăcătoare au dat și alte procedee de intensificare. Se pare că metodele cele mai simple, mai ușor de aplicat și cu eficiență bună sînt rugozitatea și aripioarele longitudinale pentru faza lichidă și pulsațiile pentru faza gazoasă.

Notații

$a = \frac{dw}{dy}$ — gradient de viteză;
c — concentrație;
D — coeficient de difuziune;
g — accelerație gravitațională;
k — coeficient de transfer de masă;
x, y — axe de coordonate;
w_s — viteză superficială;
δ — grosimea medie a filmului;
η — viscozitatea dinamică;
ν — viscozitatea cinematică;
τ — timpul;
Re — numărul Reynolds.

Bibliografie

1. Ibănescu, I. și Tudose, R. Rev. de Chimie, București, sub tipar.
2. Levici, G. V. Hidrodinamica fizico-chimică, Moscova, ed. II-a, 1959.
3. Kramers, H. și Kreyger, J. P. Chem. Eng. Sci., **6**, 1956, p. 42.
4. Brötz, W. Chem. Ing. Techn., **26**, 1954, p. 470.
5. Brauer, H. V. D. I. Forschungsh. nr. 457, 1956.
6. Atkinson, B. și Taylor, B. N. Trans. Inst. Chem. Engrs., **41**, 1963, p. 140.
7. Oliver, R. D., Atherinos, E. T., Chem. Eng. Sci., **23**, 1968, p. 525.
8. Stirba, C. și Hurt, D. M. A.I.Ch.E.J., **1**, 1955, p. 178.
9. Vivian, J. E. și Peaceman, D. W. A. I. Ch. E. J., **2**, 1956, p. 437.
10. Lynn, S., Straatemaier, J. R. și Kramers, H. Chem., Eng. Sci., **4**, 1955, p. 49.
11. Vendel, M. M. și Pigford, R. L. A.I.Ch.E.J., **4**, 1958, p. 249.
12. Roberts, D. și Danckwerts, P. V., Chem. Eng. Sci., **17**, 1962, p. 961.
13. Emmert, R. E. și Pigford, R. L. Chem. Eng. Prog., **80**, 1954, p. 87.
14. Nijsing, R. A. T. O., Henriksz, R. H. și Kramers, H., Chem. Eng. Sci., **10**, 1959, p. 88.
15. Dekker, W. A., Snoeck, K. și Kramers, H. Chem. Eng. Sci., **11**, 1959, p. 61.
16. Ting Wei și Sokolov, V. A. Him. i Neft. Prom. pri. Gasplane, S.S.S.R., **12**, 1963, p. 9.
17. Vlădea, I. și Oancea, N. D. Chem. Ing. Tech., **46**, 1970, D. 403.
18. Tanimoto Akira, Adachi Masov, ș.a., Kanazawa Daigaku. Kabakugu Kiyo, 5, 1968, p. 57.
19. Szozda, L. și Didusinski, J. Premisl. Chem. **44**, 1965, p. 612.
20. Ryo Kokubo, Kenzo Tomita și Koji Yakomichi, Kagaku Kogaku, **27**, 1963, p. 831.
21. Nikolaev, N. A. și Javoronkov, M. N. Him. Prom., **4**, 1965, p. 290.
22. Kseuzenko V. I. și Efroeva, K. A. Him. Prom., **3**, 1964, p. 207.
23. Katsuhito Fujinawa ș.a. Kagaku Kogaku, **31**, 1967, p. 590.
24. Hobler Tadeusz, ș.a., Chem. Stasov., Seri. B., **5**, 1968, p. 3.
25. Elenkov, D. și Asenov, A. Compt. Rend., Acad. Bulg., Sci., **16**, 1963, p. 737.
26. Certkov, V. A., Ramm, V. M. și Dobromuslova, N. I., J. Prikl. Him. **38**, 1963, p. 2330.
27. Ibid., J. Prikl. Him., **38**, 1965, p. 1972.
28. Braun, D. și Hiby, J. W. Chem., Ing. Tech. **42**, 1970, p. 345.
29. Avodinin, J. A., Olevschi, V. M. și Popov, D. M. Him. Prom., **42**, 1966, p. 859.
30. Davies, J. T. și Warner, K. V. Chem. Eng. Sci., **24**, 1969, p. 231.
31. Jepsen, R. H., Crosser, O. K. și Perry, R. H., A.I.Ch.E.J., **12**, 1966, p. 186.
32. Norman, S. W., Cakaloz, T., Fresco, A. Z. și Sutcliffe, H. D. Trans. Inst. Chem. Eng. **41**, 1963, p. 61.
33. Ratcliff, G. A. și Reid, K. J. Trans. Inst. Chem. Eng., **40**, 1962, p. 69.
34. Davidson, J. F. și Cullen, E. J. Trans. Inst. Chem. Eng., **35**, 1957, p. 35 și 37, 1959, p. 122.
35. Ronco, J. J., Rivarola, B. J. și Fixman, M. Génie Chimique, **4**, 1968.
36. Tranbuki, M., Azize, C. și Ronco, J. Génie Chimique, **96**, 1966, p. 1965.
37. Mika, I., Grim, I. și Moravcec, P. Chem. Eng. Sci., **25**, 1970, p. 739.
38. Norman, S. W. și Sammak, Y. Y. F., Trans. Inst. Chem. Eng., **41**, 1963, p. 109, (trei lucrări).
39. Tailby, S. R., Portalski, S. Trans. Inst. Chem. Engrs., **38**, 1960, p. 324.
40. Portalski, S. I.E.C. Fund., **3**, 1964, p. 49.
41. Massot Claude, A.I.Ch.E.J., **12**, 1966, p. 445.
42. Bannerjee, S., Rhodes, E. și Scott, S. D. Chem. Eng. Sci. 22, 1967, p. 43.
43. Wragg, A. A. și Einarsson, A. Chem. Eng. Sci., **25**, 1970, p. 67.
44. Jackson, M. L. A.I.Ch.E.J., **1**, 1955, p. 231.
45. Brauer, H. Chem. Ing. Techn., **30**, 1958, p. 75.
46. Brebente, C. P. și Rukenștein, E. A.I.Ch.E.J., **14**, 1968, p. 772.
47. Banerjee, S. și Scott, D. I.E.C. Fund., **7**, 1968, p. 22.
48. Reker, R. J., Plank, A. C. și Gerhard, E. R. A.I.Ch.E.J., **12**, 1966, p. 1008.
49. Toor, H. L. și Sebulsky, R. T. A.I.Ch.E.J., **7**, 1961, p. 558.
50. Strumillo, C. și Porter, E. K. A.I.Ch.J., **11**, 1965, p.1134.
51. Tudose, Z. R. Intensificarea absorbției cu ajutorul pulsațiilor de joasă frecvență, teză doctorat, București, 1964.
52. Malevschi, W. Chem. Ing. Techn., **37**, 1965, p. 815.
53. Ermakov, I. V., Adnokolov, A. V., Xaibylin, G. G. și Batracov, P. V. Him. i Neft. Mașinostroenie, **7**, 1970, p. 16.
54. Săveanu, T., Ibănescu, I. și Vasiliu, M. Stud. și Cerc. St., Chimie, Acad. R.P.R., Fil. Iași, 1960, **XI**, fas. 1, p. 149.
55. Săveanu, T., Ibănescu, I., Vasiliu, M. și Tudose, R. Bul. Inst. Polit. Iași, seria nouă, 1960, **VI**, **(X)**, fas. 3—4, p. 128.
56. Săveanu, T., Ibănescu, I. și Vasiliu, M. Bul. Inst. Polit. Iași, 1962, **VIII (XII)**, 3—4, p. 129.
57. Săveanu, T., Ibănescu, I. și Cristian, Gh. Bul. Inst. Polit. Iași, seria nouă, 1965, **XI, (XV)**, fas. 3—4, p. 143.
58. Mahato, K. B. și Shemilt, W. L. Chem. Eng. Sci., **23**, 1968, p. 183.
59. Săveanu, T., Ibănescu, I. și Vasiliu, M. Génie Chimique, **104**, 1971, p. 1295.
60. Ramm, M. V., Certkov, A. B. și Dobromîslova, S. I. J.P.H., **9**, 1965.
61. Kamei, S. și Oishi, J., Mem. Fac., Eng., Kyoto, Univ., **26**, 1959, p. 166.
62. Baird, H. I. și Davidson, J. F. Chem. Eng. Sci., **17**, 1962, p. 473.
63. Fulford, D. G. Advences in Chemical Eng., **5**, 1964.
64. Săveanu, T. și Ibănescu, I. Bul. Inst. Polit. Iași, seria nouă 1965, XI, (XV), fasc. **1—2**, p. 137.
65. Cullen, J. E. și Davidson, F. J. Chem. Eng. Sci., **6**, 1956, p. 49.
66. Bejan, C. Studiul substanțelor capilar active asupra extracției lichid-lichid, Teza de doctorat, București, 1970.
67. Watson, J. S. și Thomas, G. D. A.I.Ch.E.J., **13**, 1967, p. 677.
68. Malafeev, N. A. și Maliusov, V. A. Him. i neft., mașinostroienie, **7**, 1968, p. 19.
69. Săveanu, T., Vasiliu, M. și Stancu, Alex. Bul. Inst. Polit. Iași, Seria nouă, fasc. **1—2**, 1968, p. 237.
70. Ibid., fasc. **3—4**, p. 219.
71. Nicolaev, P. A., J.P.H., **5**, 1958, p. 711.
72. Alimov, Z. P., J.P.H., **2**, 1962, p. 524.
73. Tudose, Z. R. Rev. de Chimie, Buc., **13**, 1962, p. 425.
74. Ibid., Stud. și Cerc. St., Chimie, Acad. R.P.R., Fil. Iași, **XIII**, 2, 1962, p. 319.
75. Ibid., Bul., Inst. Polit. Iași, seria nouă, **IX (XIII)**, 1—2, 1963, p. 163,
76. Ibid., Stud. și Cerc. St. Chimie, Acad. R.P.R., Fil. Iași, **XIV**, 2, 1963, p. 281.
77. Ibid., Rev. de Chimie, Buc., **15**, 1964, p. 679.
78. Ibid., Rev. de Chimie, Buc., **11**, 1966, p. 621.
79. Ibid., Bul. Inst. Polit. Iași, **XI (XV)**, 1—2, 1965, p. 143.
80. Bretsznajder, S. și Pasiuc, W. Bul. Acad. Polit. Sci., Série Sci., Chim. Geol., Geogr., 1959, VII, 8, p. 569.
81. Ibid., *X*, 3, 1962, p. 153.
82. Ibid., Him., Prom., **3**, 1963, p. 211.
83. Culov, N. N. și Maliusov, V. A. Teor. Him. Technol., **1**, 1967, p. 213.
84. Ibid., Dokl. Acad. Nauk, S.S.S.R., **4**, 1967, p. 876.
85. Thomas, G. D. și Hayes, H. P., IEC., **2**, 1970, p. 4.



◇ ◇ ◇ RECENZIE ◇ ◇ ◇

RENERT, M.: **Calculul şi construcţia utilajului chimic. vol. II.** Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1971, 656 p., format 240×170 mm.

Bazat pe o documentare foarte bogată şi de dată recentă, materialul cuprins în volumul II al cărţii se referă la agregate cu tambur rotativ, granulatoare, maşini pentru mărunţirea materialelor solide, utilaje pentru clasarea materialelor, centrifuge şi maşini pentru prelucrarea materialelor plastice. Pentru fiecare categorie de utilaje (mult diferite ca principii de funcţionare şi din punct de vedere constructiv) se dau relaţiile de bază necesare calculului funcţional al acestora. Pe tipuri de utilaje (din aceeaşi categorie) se analizează elementele constructive caracteristice, elementele de calcul specifice, cît şi aspectele automatizării şi controlului funcţionării.

Preocuparea de a da soluţii practice, aplicabile de proiectanţi constituie o caracteristică a acestui volum de calcul şi construcţie a utilajelor chimice. Dacă analizarea indicilor tehnico-economici însoţită de recomandările de aplicare în cazurile reale reprezintă o contribuţie deosebită a cărţii, trebuie subliniată şi dezvoltarea care se dă calculelor necesare dimensionării utilajelor şi anexelor. Este mult uşurată aplicarea în proiectare a datelor şi formulelor prezentate prin exemplele de calcul întabelate. Pentru fiecare exemplu de calcul se dau schematic datele problemei, determinarea mărimilor necesare dimensionării (ajutătoare), caracterizarea regimului de funcţionare şi a puterii necesare. Prezentarea comparativă a datelor constructive şi caracteristicilor tehnice ale diferitelor tipuri de utilaje, la gabarite diferite şi domenii de utilizare variate facilitează munca proiectanţilor în alegerea şi dimensionarea utilajului. Sînt analizate în toate cazurile factorii care influenţează funcţionarea utilajelor şi, de aici, extinderea dată calculelor subansamblurilor apare cu totul justificată. Dată fiind complexitatea relaţiilor de calcul care se utilizează în anumite cazuri (de exemplu pentru calculul tamburului şi arborelui centrifugelor) folosirea calculatoarelor automate pentru stabilirea soluţiei optime pentru ecuaţiile de rezistenţă şi funcţionale prezentate în lucrare, apare indicată. Construcţia utilajelor chimice amintite necesită anumite materiale specifice, în funcţie de mediul de lucru, solicitări mecanice sau eroziune, regim de funcţionare etc. În carte se acordă o atenţie specială materialului din care sînt construite utilajele subliniindu-se compoziţia materialului, caracteristicile fizice ale acestuia şi chiar standardele din ţară pentru aceste materiale.

Deosebit de importante sînt exemplificările de utilaje din tipul celor examinate în lucrare, construite în ţară pe bază de proiecte elaborate de institutele noastre de proiectare. Proiectele acestor utilaje şi a subansamblurilor dau o imagine reală asupra realizărilor obţinute în acest domeniu în R.S.R.

BADEA F.: **Mecanisme de reacţie în chimia organică.** Ed. Ştiinţifică, Bucureşti, 1971, 680 p. format 175×210 mm.

Cercetarea ştiinţifică în chimia organică este astăzi profund legată de cunoaşterea aspectelor privind mecanismele de reacţie. „Scopul oricărui studiu de mecanism de reacţie este să găsească posibilitatea de a prevedea reactivitatea chimică în funcţie de structura moleculară". Acest punct de vedere, exprimat de autor în partea introductivă a cărţii, ilustrează excelent eficienţa pe care o poate conferi cercetării cunoaşterea acestei esenţe de gîndire ştiinţifică şi aprofundare a realităţii care este mecanismul de reacţie.

Importanţa pe care chimia o joacă astăzi în economia naţională, interesul crescînd pentru aplicarea metodelor cercetării ştiinţifice în rezolvarea problemelor legate de practica industrială, fac ca un public larg de chimişti, ingineri chimişti şi studenţi să primească cu deosebit interes apariţia unei cărţi de mecanisme de reacţie care vine să umple o lipsă ce se făcea resimţită.

Cartea doctorului F. Badea conţine trei părţi:

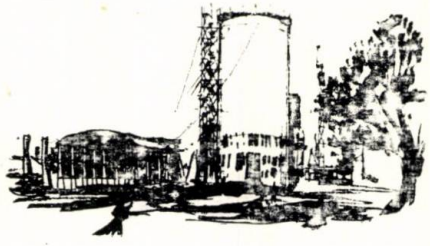
În partea I-a (2 capitole) sînt tratate metodele teoretice (teoria mecanic cuantică a legăturii chimice) şi metodele chimiei fizice de studiu a reacţiilor organice. Familiarizarea cititorului cu aceste noţiuni este esenţială pentru abordarea la un nivel teoretic înalt a părţilor următoare în care este prezentată deducerea mecanismelor propriu-zise ale reacţiilor. Remarcabilă — chiar în raport cu unele din cele mai bune lucrări de acelaşi gen existente în literatura universală — este aplicarea cantitativă, deosebit de convingătoare, a acestor metode teoretice şi experimentale pe parcursul întregii lucrări.

Partea a II-a (7 capitole) cuprinde mecanismele reacţiilor heterolitice (substituţie nucleofilă la carbonul saturat şi aromatic, substituţie electrofilă aromatică şi la carbonul saturat, eliminare, adiţie), iar partea a III-a (2 capitole) este dedicată reacţiilor homolitice şi de reorganizare.

Lucrarea prezintă astfel o imagine completă, judicios echilibrată, a ansamblului proceselor din chimia organică, pentru fiecare din acestea fiind relevate aspectele esenţiale, teoriile moderne. Valoarea ei este determinată în primul rînd de aportul personal, original al autorului în dezvoltarea fiecărui capitol care vădeşte — dincolo de o excepţională documentare de specialitate — o fină şi aprofundată cunoaştere a domeniului, care este desigur rodul talentului şi a unei vaste experienţe. Fără această calitate cartea nu ar fi putut depăşi aspectul difuz adesea contradictoriu al literaturii originale. Cu această calitate cartea inspiră siguranţa pe care o dă opinia unui bun specialist.

Deosebit de preţioasă pentru toţi cei care doresc să aprofundeze oricare din subiectele dezbătute în carte este înlesnirea de a cerceta literatura originală prin cele circa 1500 citate cuprinzînd lucrări reprezentative, inclusiv cele mai recente dintre ele.

Prin modul clar şi logic de expunere urmînd o gradare de la simplu la complex, ca şi prin exerciţiile propuse la fiecare capitol (în total 130 exerciţii) cartea stimulează gîndirea şi dezvoltă raţionamentul chimic al cititorului.



V. Gh. Vodă

APLICAȚII ÎN CHIMIE ALE TESTULUI LORD

În multe analize chimice, se pune problema determinării unei valori medii a măsurătorilor respective.

Dacă se acceptă ipoteza normalității (legea Gauss-Laplace) datelor experimentale, atunci este limpede că experimentatorul are de-a face cu o variabilă aleatoare X, repartizată după legea $N(m; \sigma^2)$, unde parametrii — media și dispersia — sînt ambii necunoscuți.

O evaluare exactă a acestora se poate face — teoretic — recoltînd un număr foarte mare de probe x_1, $x_2, \ldots, x_n$, pentru ca pe baza lor să se calculeze:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} x_i \qquad (1) \qquad \text{și} \qquad s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2 \qquad (2)$$

care constituie estimațiile mediei și dispersiei teoretice m și σ^2.

Cînd n este foarte mare, $\bar{x}$ și s^2 pot fi considerați ca reprezentînd chiar media și dispersia populației respective.

Deseori, însă — și acesta este un caz frecvent întîlnit în chimie —, numărul de experiențe posibile este limitat datorită unor diferite cauze, cum ar fi, de pildă, costul ridicat al unor reactivi etc.

Estimarea mediei „m" se face, deci, printr-un număr mic de date, ceea ce implică o precizie nu prea mare.

Pentru a înlătura într-un fel această situație, se aplică un test pentru verificarea ipotezei statistice:

$$H_0: m = m_0 \qquad \text{cu alternativa} \qquad H_1: m \neq m_0$$

ceea ce practic înseamnă că se încearcă să se verifice ipoteza că media populației respective are valoarea dorită m_0.

Criteriul de verificare a unei astfel de ipoteze statistice este cunoscutul test „t" [1].

Din punctul de vedere al calculului, el are dezavantajul că implică evaluarea abaterii-standard de selecție:

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2} \qquad (3)$$

al cărui calcul nu este întotdeauna prea comod, mai ales atunci cînd pentru o precizie ridicată a rezultatelor se operează cu multe zecimale.

Acest inconvenient se poate înlătura folosind o variantă a testului „t" propusă de Lord.

1. Preliminarii teoretice

În anul 1947, Lord propune un test pentru verificarea ipotezei statistice:

$$H_0: m = m_0 \qquad \text{cu alternativa} \qquad H_1: m \neq m_0$$

înlocuind abaterea-standard din statistica t cu amplitudinea de selecție.

Reamintim că dacă X este o variabilă aleatoare normală, iar $x_1, x_2, \ldots, x_n$ este o selecție (un eșantion) asupra mărimii acestei variabile, atunci, ordonînd selecția după mărime, se obține șirul:

$$x_{(1)} < x_{(2)} < \ldots < x_{(n)} \qquad (4)$$

care se numește șir de „statistici de ordine".

Expresia:

$$W_{(n)} = x_{(n)} - x_{(1)} \qquad (5)$$

se numește amplitudine de selecție și, după cum se știe, ea joacă un rol important în statistica aplicată [2].

Testul lui Lord pentru verificarea ipotezei H implică calculul statisticii:

$$L = \frac{|\bar{x} - m|}{W_{(n)}}. \qquad (6)$$

Dacă valoarea calculată a lui L (înlocuind elementele $\bar{x}$, $m = m_0$ și Wn) este mai mică sau egală cu valoarea L tabelată în funcție de riscul α (riscul de a respinge ipoteza adevărată) și de volumul selecției, atunci ipoteza H_0 se acceptă.

În caz contrar ($L_{\text{calculat}} > L_{\text{tabelat}}$), ipoteza H se respinge. Testul lui Lord are o putere suficient de mare cînd $n \leqslant 15$. Se reamintește, de asemenea, că puterea unui test este probabilitatea de a respinge ipoteza falsă.

Așadar, el este indicat tocmai în acele cazuri în care nu se pot efectua multe măsurători, el prezentînd, față de testul „t" avantajul că este ușor de aplicat în sensul celor precizate anterior.

2. Exemplu de calcul

Se determină pe cale nitritometrică diclorhidratul de metaclorpromidă — miligrame în fiole — [3].

Datele obținute, așezate în ordine crescătoare, sînt: $x_1 = 9{,}73$; $x_2 = 9{,}75$; $x_3 = 9{,}78$; $x_4 = 9{,}83$; $x_5 = 9{,}84$; $x_6 = 9{,}91$; $x_7 = 9{,}96$; $x_8 = 10{,}04$; $x_9 = 10{,}08$ $x_{10} = 10{,}09$; $x_{11} = 10{,}17$; $x_{12} = 10{,}24$.

Rezultă, deci:

$$\bar{x} = \frac{1}{12} \sum_{i=1}^{12} x_i = 9{,}91.$$

Din examinarea datelor să se facă ipoteza că media reală ar fi 10 mg.

Așadar, va trebui să se verifice ipoteza statistică: $H: m = 10$ cu alternativa $H: m \neq 10$. Amplitutinea de selecție este:

$$W_n = 10{,}24 - 9{,}73 = 0{,}51.$$

Statistica L are valoarea:

$$L_{\text{calculat}} = \frac{|9{,}91 - 10|}{0{,}51} = \frac{0{,}09}{0{,}51} = \frac{9}{51} = 0{,}1764.$$

Din tabele [5] se extrage pentru riscul $\alpha = 0{,}05$ și $n = 12$ valoarea $L_{0{,}05;\,12} = 0{,}158$. Cum $L_{\text{calc.}} > L_{\text{tab.}}$ înseamnă că trebuie să se respingă ipoteza H_0 cu un risc de 5%. Consultînd tabela testului Lord se observă că, micșorînd riscul, adică luînd $\alpha = 2{,}5\%$, de exemplu, avem: $L_{0{,}025;\,12} = 0{,}194$, deci atunci $L_{\text{calculat}} < L_{\text{tabelat}}$. Se va accepta ipoteza H_0 cu un risc de 2,5%. Micșorînd, însă, riscul α, puterea testului scade [2].

În această situație de echivoc, se va face ipoteza că media reală este 9,98. Deci, din cele redate rezultă că media reală este mai mică decît 10, deoarece cu riscul uzual folosit (5%) ipoteza H_0 s-a respins.

Să se verifice acum ipoteza statistică:

$H_0: m = 9{,}98$ cu alternativa $H_1: m \neq 9{,}98$

Avem:

$$L_{\text{calculat}} = \frac{|9{,}91 - 9{,}98|}{0{,}51} = \frac{0{,}07}{0{,}51} = \frac{7}{51} \cong 0{,}137.$$

Cum $L_{\text{calculat}} < L_{0{,}05;\,12}$, ipoteza se acceptă. Așadar se poate lua drept medie a populației respective $m = 9{,}98$ miligrame cu un risc de 5%.

Bibliografie

1. Vodă, Gh., V., Iliescu, D. V., Comănici, S. și Cojocaru L. În „Mat. plastice", nr. 11, 1971.
2. Ciucu, G. și Craiu, V. Teoria estimației și verificarea ipotezelor statistice. Ed. didactică și pedagogică, București, 1968.
3. Vasilescu, R. În: Rev. Chim. nr. 7, 1967.
4. Большев, Л. Н. и Смирнов, Н. В. Таблицы математической статистики. Москва, 1965.
5. Iliescu, D. V. și Vodă, V. Gh. Asupra determinării rapide a unor parametri statistici. Calitatea producției și metrologie (sub tipar)

● ● ●

RECENZIE

Gmelins Handbuch der anorganischen chemie, Blei, Teil B 1. Manualul lui Gmelin de chimie anorganică. Plumbul, partea B1 ediția a 8-a complet prelucrată; Verlag Chemie GmbH, WeinHeim/ Bergst., 1972, XX. p. 497, format 250×165 mm.

Pentru argint, elementul cu numărul 47 în sistemul lui Gmelin, a apărut în 1972 un volum consacrat elementului propriu-zis (cu excepția comportării lui electrochimice). El urmează apariției celor trei secții din partea *c*, referitoare la: metalurgie, compușii, aliajele și combinațiile coordinative ale plumbului. Descrierea istoriei și a stării naturale a plumbului care formează obiectul părții A, sînt în pregătire.

Prezentul volum, dacă se face abstracție de menționarea poziției plumbului în sistemul periodic și a gradelor sale de oxidare — începe cu descrierea izotopilor de plumb, respectiv cu frecvența izotopică relativă și masa atomică, determinată atît prin metode fizice, cît și prin metode chimice. Obținerii metalului, respectiv separării și îmbogățirii în izotopi de Pb stabili și, mai ales, nestabili i s-a dat o amploare mai mare, ceea ce este justificat dacă se ține seamă că izotopii radioactivi de Pb din seriile de dezagregare naturală sînt primii izotopi de acest tip cunoscuți.

După un capitol mai scurt despre proprietățile nuclidelor, sînt prezentate proprietățile atomului de plumb și ale ionilor de plumb liberi, în cristale și în soluții. Urmează descrierea proprietăților cristalografice (polimorfie, cristalizare, structură de rețea, perturbări de rețea, oscilații de rețea etc.) mecanice și termice (ca, de exemplu, dilatarea termică, compresibilitatea, frecarea internă, durități, tensiune superficială și interfacială, vaporizare și condensare, constante fizice, călduri de vaporizare și de topire, conductibilitate), electrice și magnetice (ca, de exemplu, oscilații în plasmă, rezonanță magnetică și nucleară, susceptibilitate magnetică, conductibilitate electrică, supraconductibilitate, efecte galvanomagnetice, termoelectrice, termomagnetice), optice. Aceste capitole ilustrează atotcuprinzător comportarea metalului și, legat de aceasta, importanța lui. Astfel, de exemplu, tratarea proprietăților cristalografice este caracterizată prin numeroase studii cu privire la creșterea cristalelor și fenomene de recristalizare, domeniu de specială importanță pentru plumb, care se topește la o temperatură relativ scăzută, în special în ceea ce privește utilizarea lui în industrie.

Alt capitol important din volum se referă la comportarea chimică a metalului (față de oxigen, respectiv aer, față de apă, nemetale, metale, combinații nemetalice și metalice, acizi, combinații organice). La comportarea chimică a metalului, care găsește răspîndire largă în tehnica pentru construcția de aparaturi, cercetările cu privire la coroziune și protecția anticorozivă în diferite atmosfere și soluții de săruri, sînt de deosebit interes.

Comportarea și reacțiile ionilor de plumb din soluții formează obiectul unui capitol aparte. Atenție a fost dată hidrolizei și formării complecșilor de plumb, ținînd seama că ele sînt determinante pentru desfășurarea unei reacții.

După un scurt capitol cu privire la reacțiile redox, cu exemple de diferite treceri urmează un capitol referitor la identificarea și determinarea plumbului și a ionilor de plumb, tratat foarte pe larg. El cuprinde, pe lîngă metodele uzuale, un mare număr de metode speciale aplicabile în cazul metalelor, aliajelor, rocilor și minereurilor, concentrate, apă, diferiți compuși anorganici și organici etc. Volumul se încheie cu un capitol despre toxicitatea plumbului de o deosebită actualitate și importanță.

Lucrarea conține o bibliografie foarte completă și la zi — chiar pînă în 1970 —. Numeroase date sînt cuprinse în tabele și grafice.

Ca și în celelalte volume ale enciclopediei Gmelin, și acest volum are un sumar în limba engleză (subtitluri la marginea textului).

V. Pany

INCENDIU PE UN VAS CARE TRANSPORTA AZOTAT DE AMONIU

Din literatura de specialitate se cunoaște că incendiile izbucnite pe vasele care transportau azotat de amoniu, în majoritatea cazurilor, au fost urmate de explozie. Astfel, în anul 1947, în portul Texas-City (U.S.A.), după izbucnirea unui incendiu pe vasul „Grandcamp", acesta a explodat provocînd incendierea și explozia, numai după 14 ore, a vasului „High-Flyer" [1]; la Brest (Franța) în 1947, în condiții similare, incendiul de pe vasul „Ocean-Liberty" s-a transformat în explozie [2]; în anul 1953, dispare în Marea-Roșie, în urma unei explozii, vaporul „Tirrenia", [1], iar în anul 1965, după o detonație, un cargou se scufundă în Oceanul Atlantic [3].

Cazul de față, împreună cu incendiile din 1920 de pe vasul „Hallfried" (Brooklyn N. I—U.S.A.) [4] și din anul 1949, din portul Palice, fac parte din acele puține cazuri cunoscute în literatura de specialitate cînd incendierea azotatului de amoniu pe un vas nu a dus la explozie.

Ținînd cont de urmările catastrofale care pot apărea în urma unei asemenea detonații, se consideră că merită a fi semnalate condițiile în care a avut loc incendiul de pe un vas unde s-a evitat explozia azotatului de amoniu.

În 10.01. 1971, orele 12,30 a izbucnit un incendiu în sala mașinilor pe nava comercială — greacă „Vrachos", cu o încărcătură de circa 3 500 t azotat de 33,5% N granulat pentru îngrășăminte, ambalat în saci de polietilenă de 50 kg, 250 t păcură și 10 t motorină. Materialul a fost încărcat în cele 5 cale ale vasului.

La orele 13,00 pompierii au început să stingă focul cu mijloace clasice, luînd totodată măsuri de îndepărtare a celor trei tuburi de oxigen și două de acetilenă existente pe puntea superioară a vasului și care, de asemenea, prin încălzire prezentau un pericol iminent de explozie.

La orele 15,30, vasul a fost scos din port și ancorat la o distanță de circa 8 km. La orele 16,20, s-au reluat intervențiile de stingere, dar între timp flăcările cuprinseseră și suprastructura vasului. Deși după orele 18,00 se părea că flăcările vor ceda în fața jeturilor puternice de apă, datorită spargerii conductelor de vehiculare a păcurii de la depozitul de păcură, a început un „joc puternic de artificii", prin împrăștierea păcurii; aceasta a făcut imposibilă continuarea intervenției și după orele 19,45 din nou s-a dat ordin de părăsire a vasului. Sala de mașini devenise un infern.

Flăcările au cuprins din nou suprastructura vasului, pereții vasului s-au încălzit la roșu, prelata de pînză impermeabilă și acoperișul de lemn al calelor *2*, *3* și *4* (fig. 1), au ars și a început fumegarea primelor cantități de azotat de amoniu, ambalate în saci de polietilenă.

În fața pericolului creat, s-a organizat o nouă intervenție: stropirea metalului incandescent și îndreptarea unor jeturi puternice asupra flăcărilor; acțiunea a fost stingherită însă de un vînt extrem de puternic și de o temperatură de circa —20°C.

A urmat cea mai critică perioadă, între ora 1 și 3 noaptea, cînd a început arderea și descompunerea azotatului de amoniu din calele *2*, *3* și *4*. Degajarea gazelor de culoare brun-roșietică (oxizi de azot), a amoniacului, gaz cu miros înțepător, au îngreunat manevrele de intervenție. Echipa de intervenție a trecut la utilizarea măștilor de gaze, și astfel s-a putut

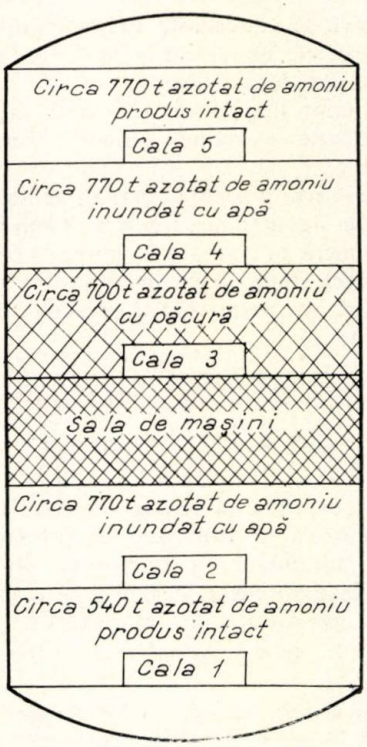


Fig. 1.

continua introducerea apei în calele în pericol, cu scopul de a le inunda.

După orele 3,00, s-a reușit să se oprească extinderea incendiului în calele cu azotat de amoniu și după o intervenție bine organizată și plină de curaj la orele 11,50, în ziua de 11.01. 1971 incendiul a fost practic lichidat. În aceeași zi, la orele 19,00, a fost stins un ultim focar de incendiu răbufnit la magazia de alimente a vasului, ca urmare a deschiderii ușilor.

Supravegherea vasului incendiat s-a continuat pînă în ziua de 13.01. 1971, orele 20,00.

Azotatul de amoniu ars, în urma incendiului, a fost în cantitate de 200—250 t, și anume în cala *2* și *4* două rînduri, iar în cala *3*, patru rînduri de saci de azotat de amoniu.

Buna organizare a intervenției a dus la recuperarea integrală a produsului din calele 1 și 5, în cantitate de 1 260 t, prezența apei în aceste cale fiind într-un strat foarte subțire.

Comportarea azotatului de amoniu la foc deschis: azotatul de amoniu nu aparține substanțelor explozive, el face parte din categoria produselor comburante *.

Comportarea sării la foc deschis a fost studiată de K a s t, H a i d, K a i s e r și alții [4], aceste cercetări au dovedit că azotatul de amoniu — într-un spațiu deschis — arde normal, cu degajare de gaze, fără detonație.

Totuși, azotatul de amoniu aparține sărurilor nestabile la variații de temperatură și disociația sa termică necesită un consum de căldură. Viteza de reacție la descompunerea termică a azotatului de amoniu depinde de o serie de factori, ca [3]:

— viteza de creștere a temperaturii și condițiile de acumulare a căldurii;
— condițiile de presiune la care se desfășoară descompunerea (dacă aceasta are loc într-un sistem închis-etanș, sau un sistem deschis, cînd gazele dezvoltate se pot degaja liber);
— prezența unor impurități (substanțe organice sau alte substanțe oxidante, pulberi metalice, cloruri etc.);
— umiditatea sării, prezența acidului azotic etc.

În funcție de acțiunea acestor factori, reacțiile de descompunere pot avea mai multe forme de desfășurare. Astfel, după B e r t h e l o t [4], la o încălzire puternică de peste 220°C, reacția va decurge după ecuația:

$$2\,NH_4NO_3 \rightarrow 2N_2 + O_2 + 4H_2O\,(gaz) + \Delta H$$
$$\Delta H = +\,30\,700\ \text{cal.mol}^{-1}$$

ecuație care exprimă și reacția de bază la descompunerea explozivă a azotatului de amoniu.

Cercetări ulterioare au stabilit că, în „anumite condiții", descompunerea termică a azotatului de amoniu în intervalul de temperatură de circa 280—400°C se poate transforma într-o descompunere explozivă și cu degajare de NO, conform reacției:

$$2NH_4NO_3 \rightarrow 2NO + N_2 + 4H_2O + \Delta H$$
$$\Delta H = +\,9\,200\ \text{cal. mol}^{-1}$$

sau:

$$4NH_4NO_3 \rightarrow 3N_2 + 2NO_2 + 8H_2O + \Delta H$$
$$\Delta H = +\,29\,500\ \text{cal. mol}^{-1}$$

Aceste „condiții" sînt caracterizate prin atingerea „parametrilor critici", ca: temperatură, căldură, presiune și masă critică, care pot fi favorizate de factori, ca: felul spațiului unde are loc incendiul (sistem închis sau sistem deschis), prezența substanțelor străine (substanțe organice, cloruri etc.) și altele.

În cazul unui incendiu, are loc transformarea descompunerii termice a azotatului de amoniu în descompunerea explozivă (degajarea unui volum mare de gaze) numai cînd au fost atinși toți „parametrii critici", deci existența simultană a tuturor acestor factori. Dacă unul dintre aceste criterii nu este îndeplinit, această transformare explozivă nu va avea loc și azotatul de amoniu va continua să ardă în condiții obișnuite. Numai admițînd existența „condițiilor și parametrilor critici" se poate explica faptul că în cazul incendiilor ivite la depozitele de azotat de amoniu, sînt semnalate rar explozii („parametrii critici" sînt îndepliniți mai greu), iar în cazul incendiilor pe vase, majoritatea acestora se transformă în detonație — deoarece în acest caz sînt condiții mai prielnice pentru îndeplinirea „condițiilor și parametrilor critici": sistem închis, deci condiții pentru ridicarea rapidă a temperaturii, acumularea căldurii și creșterea presiunii, masă mare de azotat de amoniu etc.

Cauzele care au dus la evitarea exploziei

Analizînd condițiile în care s-a desfășurat incendiul pe vasul „Vrachos", se constată că în acest caz nu s-au creat condiții prielnice pentru atingerea „parametrilor critici". Astfel:

— construcția vasului a permis ca după arderea prelatei și a acoperișului de lemn al calelor să se evite acumularea căldurii și a gazelor. În aceste condiții s-a asigurat o aerisire perfectă, evitîndu-se astfel mărirea presiunii; gazele degajîndu-se, s-a realizat răcirea sistemului, ceea ce nu a permis ridicarea temperaturii locale în sistem;

— umplerea calelor cu apa făcîndu-se concomitent cu intervenția de stingere, a dus la evitarea exploziei azotatului de amoniu. Aceasta este o măsură eficace care poate fi aplicată cu succes în astfel de situații, deoarece orice incendiu izbucnit pe vase de transportat azotat de amoniu nu se poate transforma în explozie mai repede de 3—6 ore, timp suficient pentru inundarea calelor;

— ambalajul de polietilenă s-a comportat bine, nepermițînd extinderea rapidă a focului la sacii din straturile inferioare;

— azotatul de amoniu transportat nu era tratat cu substanțe organice. În scopul prevenirii aglome-

* Substanța comburantă este o substanță care, în general, conține oxigen, pe care îl poate folosi pentru a asigura arderea unui combustibil. În cazul azotatului de amoniu, amoniacul este combustibilul care preia oxigenul devenit liber prin descompunere.

rării, granulele erau pudrate cu material inert anorganic;

— intervenția promptă, curajoasă, bine organizată și colaborarea cu specialiștii au permis luarea unor măsuri eficiente, care pot fi considerate drept factori importanți în evitarea exploziei.

Trebuie menționat faptul că neinundarea calelor *1* și *5* în timpul intervenției a comportat unele riscuri în cazul extinderii incendiului sau în cazul unei eventuale detonații, deoarece masa de azotat din aceste cale putea prezenta un mare pericol de foc și explozie.

În vederea eliminării sau a reducerii la minimum a riscurilor, în cazul unor incendii izbucnite în porturi, pe vase care transportă azotat de amoniu sau pe vase aflate în largul mării, se recomandă:

— azotatul de amoniu, îngrășământ destinat pentru transport maritim, să nu fie tratat, în general, cu substanțe organice; dacă, totuși, sînt utilizate ca adaos substanțe organice, conținutul lor să nu depășească valoarea de 0,6% și să nu se permită transportul lui în vrac;

— ambalajul utilizat să prezinte, într-un anumit grad, un caracter termoizolant;

— calele vaselor să fie prevăzute cu ventilație artificială sau naturală (acoperișul trebuie să fie de o construcție specială, care permite descoperirea calei în proporție de minimum 50% în caz de necesitate);

— vasul să fie înzestrat cu pompe, avînd un debit care să permită inundarea calelor în maximum 2—3 ore;

— porturile în care sînt manevrate cantități mari de azotat de amoniu vor necesita vase de intervenție pentru stingerea incendiilor, echipate și cu pompe care să permită inundarea vaselor incendiate, paralel cu intervențiile;

— portul să dispună de un vas-remorcher pentru scoaterea în larg a vaporului incendiat;

— inundarea calelor este de dorit să se facă numai în cazul neeficienței măsurilor luate în vederea stingerii incendiului.

Concluzii

Din cele relatate se desprind următoarele:

1. În cazul unui incendiu, transformarea descompunerii termice a azotatului de amoniu de 33,5% N, (cu un conținut ridicat de azot) în descompunerea explozivă are loc numai în situația în care se ating „parametrii critici".

2. La un incendiu izbucnit pe un vas, care transportă azotat de amoniu, granulat cu conținut ridicat de azot sînt condiții mai prielnice pentru atingerea „parametrilor critici", decît la un incendiu într-un depozit sau pe o platformă deschisă, unde aceste criterii se pot îndeplini mai rar.

3. Utilizînd vase cu o suprastructură ușoară, deci posibilități de aerare, și respectînd totodată normele de tehnica securității și recomandările făcute, se reduc la minimum riscurile privind apariția unei explozii la un incendiu.

Bibliografie

1. Pawlikowski, S. Kavianski. În: Przem. Chem., nr. 4, 1957, p. 220.
2. T. B. În: Ind. Chimique, nr. 361, 1947, p. 154.
3. Pany, V. Azotatul de amoniu — îngrășământ Ed. CERES, București, 1970.
4. Scott, G. S. și Grant, R. I. Ammonium Nitrate Its Properties and Fire and Explozion Hazards. În: U. S. Bureau of Mines. Information circular I.C. 7463/1848 (iunie).

PREZENȚE ROMÂNEȘTI PESTE HOTARE

Prof. dr. docent Constantin Budeanu, de la Facultatea de chimie a Universității „Al. I. Cuza" din Iași, a fost ales recent membru titular al Societății de Chimie din Franța. Omul de știință ieșean este apreciat în țară și peste hotare pentru rodnica activitate de cercetare în domeniul chimiei organice. În cei 32 de ani de activitate didactică profesorul Budeanu a elaborat un număr de peste 70 de lucrări științifice originale, multe dintre ele fiind menționate în literatura de specialitate.

Teodora Smigelschi şi Gh. Stan

Cercetări privind influenţa unor factori asupra capacităţii de protecţie a sorbenţilor destinaţi echipării dispozitivelor respiratorii

Dezvoltarea permanentă şi intensă a industriei în ţara noastră, cu referire specială la industria petrochimică, inclusiv a materialelor plastice, precum şi chimizarea mereu lărgită a agriculturii determină utilizarea unui număr tot mai mare de substanţe cu efect nociv asupra organismului uman.

Răspîndirea acestor substanţe în atmosfera locurilor de muncă este generată de manipularea, transportul şi prelucrarea materiilor prime, semifinite şi finite, la care se adaugă deşeurile şi substanţele auxiliare care însoţesc procesele de fabricaţie, constituind astfel un pericol constant pentru muncitori.

Acţiunea substanţelor toxice asupra organismului uman este deosebit de variată, depinzînd de un întreg complex de factori, în ultimă instanţă de căile de pătrundere în organism. În condiţiile practice, căile respiratorii rămîn cele mai expuse, pătrunderea şi absorbţia toxicelor în organism, pe această cale, fiind foarte frecventă în intoxicaţiile profesionale.

Conform datelor statistice publicate de mai multe institute de specialitate, peste 95% din cauzele de îmbolnăviri şi accidente în muncă se datoresc inhalării de substanţe nocive [1, 2, 3].

Pentru prevenirea acestor pericole, protejarea căilor respiratorii se impune ca obiectiv principal la aplicarea măsurilor de protecţie în rîndul muncitorilor care folosesc substanţe nocive.

Dintre mijloacele de protecţie individuală pentru căile respiratorii, dispozitivele respiratorii de tip filtrant sînt cele mai răspîndite.

Partea activă a acestor dispozitive o constituie elementul filtrant, care are rolul de a purifica aerul inspirat din atmosfera de lucru, prin reţinerea substanţelor nocive.

Elementele filtrante se racordează la faţa de mască, fie prin intermediul unui tub de legătură, fie prin îmbinare directă.

Realizarea elementelor filtrante este o problemă deosebit de complexă, atît din cauza numărului mare de variabile care nu se pot corela prin relaţii matematice simple, cît şi datorită gamei largi a variantelor de lucru.

Principalele etape pentru realizarea unui element filtrant se consideră următoarele [4, 5]:

— alegerea materialului filtrant;
— determinarea cantităţii de material filtrant;
— stabilirea datelor dimensionale pentru elementul filtrant.

Alegerea materialului filtrant se bazează pe un studiu al substanţelor nocive pentru care elementul filtrant trebuie să asigure protecţia, şi anume, în primul rînd, starea de agregare şi apoi proprietăţile fizice şi chimice.

În funcţie de starea de agregare a substanţelor nocive, elementele filtrante se împart în două categorii distincte, şi anume: filtre chimice — respectiv sorbenţi, destinate reţinerii gazelor şi vaporilor, şi filtre mecanice — pentru reţinerea aerosolilor.

Dintre sorbenţii utilizaţi în tehnica protecţiei căilor respiratorii, cărbunele activ se situează pe primul loc, avînd rolul unui sorbent universal, datorită particularităţilor structurale pe care le prezintă, şi anume o mare suprafaţă, consecinţa unei porozităţi dezvoltate, care îl face apt pentru reţinerea substanţelor nocive în concentraţii deosebit de mici, dar în acelaşi timp periculoase pentru om [5, 6, 7]. La aceasta se adaugă şi considerentele de ordin economic.

Determinarea cantităţii de material filtrant depinde de capacitatea de reţinere pe care o oferă materialul ales, de concentraţia substanţei nocive în atmosfera de lucru, şi de timpul de utilizare [3, 4, 9].

Datele de bază pentru dimensionarea elementelor filtrante sînt determinate, în primul rînd, de dimensiunile materialului filtrant: înălţimea şi diametrul [4, 8]. Înălţimea stratului de material filtrant are ca limită inferioară lungimea zonei de transfer de masă, limita superioară fiind dictată de considerente legate atît de rezistenţa mecanică a particulelor care constituie mediul filtrant, cît şi de valoarea maximă admisibilă a pierderilor de presiune. Diametrul stratului filtrant şi, implicit, al elementului filtrant depinde de valoarea admisă pentru viteza liniară, care, la rîndul său, influenţează preponderent mărimea pierderii de presiune.

Realizarea unui element filtrant destinat protecţiei împotriva substanţelor nocive se bazează pe corelarea următoarelor deziderate:

— timpul acţiunii de protecţie cît mai mare;
— rezistenţa la respiraţie cît mai mică;
— greutatea cît mai mică.

Cercetările şi lucrările experimentale prezentate în continuare au avut drept scop studierea variaţiei factorilor care influenţează în principal procesul de reţinere a substanţelor nocive sub formă de gaze-vapori pe sorbenţi, şi aume:

— înălţimea stratului de sorbent;
— viteza amestecului gaz-aer care trece prin stratul de sorbent;
— granulaţia sorbentului.

Acest studiu a avut ca obiect stabilirea unor valori optime pentru înălțimea stratului de sorbent și pentru dimensiunile granulelor de sorbent, care determină în ultimă instanță dimensiunile de bază ale elementului filtrant (înălțimea-diametrul, implicit greutatea) și parametrii lui funcționali (timp de protecție, rezistență la respirație).

1. Bazele teoretice ale lucrărilor experimentale

Activitatea dinamică a unui sorbent față de o substanță dată se definește ca fiind cantitatea de substanță reținută de unitatea de greutate sau de volum a sorbentului din amestecul gazos care curge continuu prin sorbent, pînă în momentul cînd în gazul ieșit apar primele urme de substanță nereținută.

Timpul la care apar aceste urme, reprezintă timpul acțiunii de protecție și se mai numește „punct de străpungere" sau „punct critic" [2, 3, 5, 8, 9].

Din teoria generală a sorbției și din ecuațiile care caracterizează procesul de sorbție, timpul θ al acțiunii de protecție pentru un anumit sorbent față de o anumită substanță este în funcție de următorii factori [1, 2, 8]:

$$\theta = f(L, V, d_m, c, t, p, w),$$

în care:

L este lungimea stratului de sorbent;
V — viteza amestecului de gaz-aer;
d_m — granulația medie a sorbentului;
c — concentrația în fază gazoasă a substanței nocive;
t — temperatura mediului;
p — presiunea mediului;
w — umiditatea relativă a mediului.

Dependența principalilor factori care influențează procesul sorbției poate fi exprimată prin formula aproximativă a lui Șilov [3]:

$$\theta = \frac{a}{V \cdot C_0} \cdot L \qquad (1)$$

în care:

a este activitatea dinamică a unui sorbent față cu un sorbat;
L — lungimea stratului de sorbent;
V — viteza amestecului gaz — aer;
C_0 — concentrația inițială în fază gazoasă a substanței.

Conform acestei ecuații, timpul acțiunii de protecție a unui sorbent variază direct proporțional cu lungimea stratului de sorbent și cu activitatea dinamică a sorbentului față de sorbat și invers proporțional cu viteza curentului de gaz-aer, în ipoteza că toate celelalte mărimi rămîn constante.

În cazul utilizării sorbenților drept încărcătură în elementele filtrante, asupra mărimilor ce intervin în ecuația (1) nu se poate acționa nelimitat, deoarece se pot obține rezultate nedorite, în primul rînd, în ceea ce privește pierderea de presiune în stratul de sorbent, și, implicit, dimensiunile elementului filtrant (ne referim la mărirea înălțimii stratului de sorbent care determină creșterea timpului acțiunii de protecție).

Apoi, activitatea dinamică este în funcție, în primul rînd, de tipul de sorbent și de granulație.

Granulația sorbentului influențează procesul de sorbție atît din punctul de vedere al fenomenului de transfer de masă între curentul de gaz și masa sorbentului, deci al sorbției propriu-zise, cît și din punctul de vedere al pierderii de presiune de-a lungul stratului de sorbent (crește direct proporțional cu micșorarea granulației) și al rezistenței mecanice a stratului de sorbent-care determină menținerea integrității încărcăturii în elementul filtrant.

Ținînd cont de faptul că pentru construirea elementelor filtrante, în afara parametrului-capacitate de protecție, trebuie să se considere și ceilalți doi parametrii impuși — rezistența la respirație și dimensiuni reduse — se urmărește atingerea unui compromis astfel încît înălțimea stratului de sorbent să fie suficient de mare pentru a oferi un timp de reținere satisfăcător și suficient de mic, pentru a nu mări înălțimea containerului; de asemenea, granulația sorbentului să fie suficient de mică pentru a asigura desfășurarea corespunzătoare a procesului de sorbție și suficient de mare pentru a nu genera o creștere a rezistenței la respirație peste limitele admise și a nu afecta integritatea încărcăturii. Aceasta se poate realiza prin utilizarea unor sorbenți cu indici calitativi superiori, deoarece dinamica sorbției este determinată de natura sorbentului, și în primul rînd, a suprafeței, de natura sorbentului și de viteza cu care amestecul gaz-aer străbate stratul de sorbent.

Studierea variației timpului de protecție cu principalii factori care influențează procesul sorbției-respectiv lungimea stratului de sorbent, granulația sorbentului, viteza amestecului gaz-aer este considerată ca o etapă necesară, care se impune pentru construirea oricărui element filtrant, respectiv pentru stabilirea unor valori optime ale înălțimii și granulației sorbentului destinat încărcăturii și, implicit, datelor necesare dimensionării elementelor filtrante.

Influența celorlalți factori care intervin în desfășurarea procesului de sorbție, și anume concentrația substanței nocive, temperatura, presiunea și umiditatea relativă a mediului în care are loc sorbția nu a fost studiată în cadrul acestei lucrări, considerîndu-se de ordin secundar în stabilirea dimensiunilor elementelor filtrante.

2. Partea experimentală

Pentru lucrările experimentale, dintre sorbenți s-au selecționat pentru studiu următorii:

— cărbune A
— cărbune B

Cărbunele A este un cărbune activ pe bază de mangal de fag, granulat.

Cărbunele B este un cărbune activ pe bază de coajă de nucă, concasat sub formă de granule neregulate.

Ca substanțe nocive, s-au ales trei tipuri de substanțe diferite ca structură chimică și ca mod de reținere pe sorbenți, substanțe utilizate frecvent în industrie, și anume HCN, C_6H_6, NH_3.

Timpul acțiunii de protecție s-a determinat prin metoda de laborator, utilizînd tubul dinamic, în instalația prezentată în figura 1.

Modul de lucru constă în trecerea unui amestec de vapori-aer prin tubul dinamic în care se

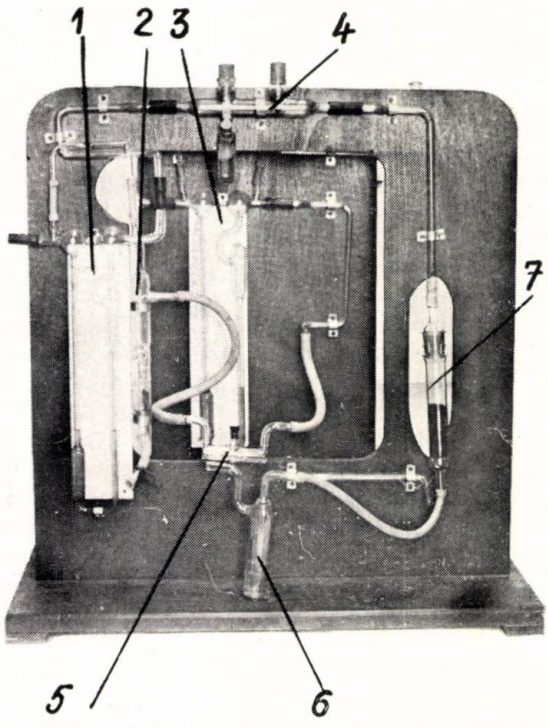


Fig. 1. Instalaţie de laborator pentru determinarea activităţii dinamice a sorbenţilor:

1 — fluometru pentru amestec gaz-aer; *2* — omogenizator; *3* — fluometru pentru substanţa toxică; *4* — higrometru; *5* — vas evaporator pentru proba de substanţă toxică; *6* — vas barbotor pentru detecţie; *7* — tub dinamic.

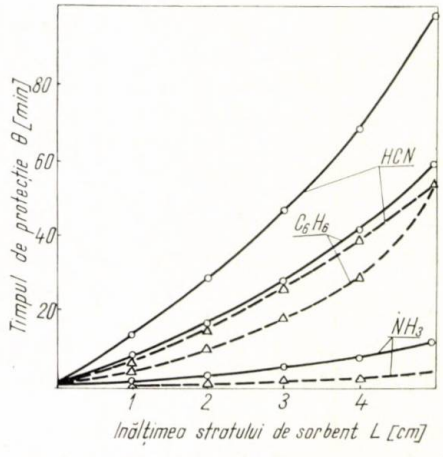


Fig. 2. Variaţia timpului acţiunii de protecţie θ cu înălţimea stratului de sorbent. Granulaţia sorbentului $d_m = 1$ mm, viteza aerului V = 0,55 l/min. cm²: _____ cărbune B; — — — — — cărbune A.

introduce proba de sorbent cîntărită, măsurîndu-se timpul care trece de la începutul probei pînă în momentul în care stratul de sorbent este străpuns, moment pus în evidenţă cu ajutorul unui reactiv de detecţie specific pentru fiecare substanţă.

La toate determinările s-a ţinut seamă de pierderile care pot apărea datorită structurii neuniforme a stratului de sorbent. Pentru a împiedica formarea unor goluri între granulele de sorbent, goluri care ar constitui zone preferenţiale de trecere a substanţelor nocive, înainte de fiecare probă, tubul dinamic cu încărcătura de sorbent a fost supus unei acţiuni de omogenizare a structurii stratului, într-un aparat de tasat. S-a constatat că timpul optim de tasare este de 60 s.

Experienţele s-au efectuat la valori constante pentru concentraţia substanţei toxice, temperatura şi umiditatea mediului de lucru, şi anume în următoarele condiţii:

— concentraţia substanţei în amestecul gaz-aer 3 mg/l ± 0,3 (cu recalculare la 3 mg/l);
— temperatura mediului de lucru 293±0,3°K
— umiditatea relativă a aerului 50±0,3%
— timp de tasare pentru fiecare probă 60 s

variind numai cîte un factor dintre principalii factori consideraţi influenţi ai procesului de sorbţie, şi anume: înălţimea stratului de sorbent, granulaţia sorbentului, viteza amestecului gaz-aer.

Limitele de variaţie a parametrilor au fost alese astfel încît să acopere condiţiile industriale de exploatare: pentru înălţimea stratului de sorbent de la 1 la

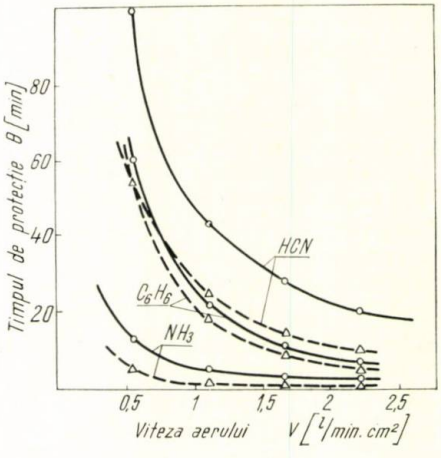


Fig. 3. Variaţia timpului acţiunii de protecţie θ cu viteza amestecului gaz-aer. Granulaţia sorbentului $d_m = 1$ mm. Înălţimea stratului de sorbent $L = 5$ cm: _____ cărbune B; — — — — — cărbune A.

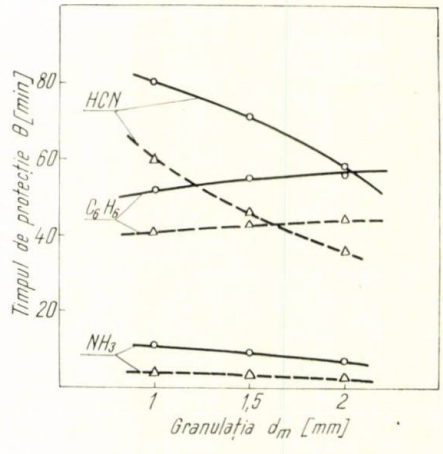


Fig. 4. Variaţia timpului acţiunii de protecţie θ cu granulaţia sorbenţilor. Înălţimea stratului de sorbent L = 5 cm, viteza aerului V = 0,55 l/min. cm²: _____ cărbune B; — — — — — cărbune A.

5 cm, pentru viteza aerului de la 0,5 l/cm². min (condiții de activitate redusă) pînă la 2,5 l/cm². min (condiții de muncă grea), iar pentru granulație de la 1 la 2 mm.

Rezultate experimentale

În figurile 3 și 4 sînt reprezentate grafic rezultatele experimentale pentru cele două sorturi de cărbuni alese, respectiv cărbune A și cărbune B, și pentru cele trei substanțe nocive — benzen, acid cianhidric, amoniac.

Interpretarea rezultatelor

Cu privire la rezultatele prezentate se pot face următoarele observații:

— Comportarea celor două sorturi de cărbune este perfect similară cu precizarea că întotdeauna performanțele cărbunelui B sînt superioare cărbunelui A.

— Variația timpului acțiunii de protecție cu înălțimea stratului de sorbent și cu viteza amestecului gaz — aer este în destul de bună concordanță cu formula aproximativă (1) folosită curent la dimensionarea dispozitivelor filtrante. Astfel, din figura 2 rezultă o creștere aproape continuă a timpului de protecție cu înălțimea stratului de sorbent. Se poate observa totuși că această creștere este exponențială cu puterea 1,2 a vitezei în loc de creștere direct proporțională, exponent 1 ca în ecuația (1). Această acțiune favorabilă a lungimii stratului de sorbent asupra timpului de protecție se explică prin scăderea ponderei zonei de transfer (incomplet utilizată) în raport cu înălțimea totală a stratului. Din nefericire, creșterea pierderilor de presiune împiedică utilizarea unor straturi de sorbent care depășesc valoarea de 3 cm.

Din diagramele prezentate rezultă, de asemenea, că timpul de protecție trebuie determinat la o valoare cît mai apropiată a înălțimii stratului față de cea care ar urma să fie adoptată. Determinarea timpului de protecție la alte înălțimi, în special mai mici, urmată de extrapolare cu ajutorul ecuației (1), poate duce la erori importante.

— În ceea ce privește influența vitezei gazului, după cum se poate observa din figura 3, abaterile de la ecuația (1) sînt mult mai mici decît în cazul discutat anterior. Acest lucru se poate explica prin aceea că procesul de difuziuni prin porii sorbentului, precum și procesul chimic de suprafață intervin cu pondere sensibil mai mare decît procesul de difuziuni în exteriorul granulei de cărbune. De asemenea, se poate deduce că la vitezele studiate fenomenul de amestecare a gazului în sensul curgerii este puțin important.

Cu toate că variația timpului de protecție este practic invers proporțională cu viteza gazului, scăderea timpului de protecție este mai accentuată la valori mari ale vitezei. Acest lucru arată că utilizarea elementelor filtrante în condiții de muncă grea duce la o scădere importantă a capacității acestora.

— Analizînd rezultatele experiențelor privind influența granulației sorbentului asupra timpului de protecție se constată diferențe în comportare, de la sorbat la sorbat, datorită, după toate probabilitățile, modului diferit de fixare a acestuia.

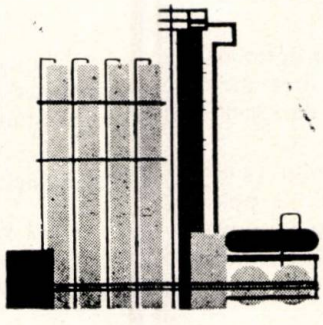
Astfel, pentru substanțele care se reține pe sorbent prin mecanisme fizice (adsorbție fizică și condensare capilară), cum este cazul benzenului și homologilor săi, activitatea dinamică, deci și timpul de protecție, crește într-o oarecare măsură cu granulația (creșteri de aproximativ 10% în intervalul studiat).

Pentru substanțele care se reține pe sorbent prin chemosorbție catalizată (acid cianhidric, amoniac), activitatea dinamică este influențată pozitiv de scăderea granulației (variații de pînă la 30% în intervalul studiat).

Pentru această clasă de substanțe toxice granulațiile mai fine sînt cele recomandate. Cu toate acestea, datorită creșterii rezistenței la curgerea aerului, granulația minimă acceptabilă este de aproximativ 1 mm.

Bibliografie

1. Benarie, M. și Bodin, D. În: Cahiers de notes documentaire **52**, 1968, p. 207.
2. * * * În: Cahiers de notes documentaires, **23**, 1961, p. 237.
3. Pistulka, G. În: Sichere Arbeit, 3, 1969.
4. Polihroniade, A. Absorbția și adsorbția, Ed. tehnică București, 1967, p. 261.
5. * * * Respiratory protective devices manual, Am. Ind. Hyg. Assoc. 1963, p. 49.
6. Hassler, J. W. Activated carbon, New-York 1963, p. 15.
7. * * * Design and use of respirators, Pergamon Press Oxford—London—New Work—Paris, 1962, p. 27.
8. Hannen, G. În: Am. Ind. Hyg. Assoc. J. **2**, 1968, p. 136.
9. Ordinanz, W. Der Arbeitsschutz des Einzelnen, Ed. Hanser, München, 1960, p. 106.
10. Dubinin, M. M. În: Usp. him. **21**, 1952, p. 513.



Eugenia Ludoşan

METODĂ DE DENOCIVIZARE A ECHIPAMENTULUI DE PROTECŢIE UTILIZAT LA COMBATEREA DĂUNĂTORILOR DIN AGRICULTURĂ

Acţiunea de protecţie a plantelor (culturi cerealiere, de tutun, de bumbac, de viţă de vie, de pomi fructiferi etc.) este în plină dezvoltare. Pesticidele folosite în acest scop sînt substanţe toxice care distrug dăunătorii, unele prezentînd o toxicitate ridicată şi pentru oameni. Industria chimică oferă un bogat sortiment de substanţe din această categorie. Timp îndelungat s-au folosit substanţe de natură anorganică pe bază de mercur, arsen, clor, fosfor, cupru etc. După al doilea război mondial s-a extins folosirea substanţelor de natură organică, respectiv hidrocarburi care conţin clor, fosfor, sulf, grupe carbonil, cian etc. Acestea din urmă prezintă avantajul unei activităţi mai ridicate şi, ca urmare în momentul de faţă se folosesc în majoritatea cazurilor.

Pesticidele organo-fosforice, în special malationul şi parationul, se aplică pe scară mare.

Pentru oameni, aceste substanţe prezintă un pericol deosebit [1], datorită faptului că pot pătrunde în organism nu numai prin căile respiratorii şi bucală, ci şi prin piele. Din acest motiv, îndepărtarea malationului şi parationului de pe măşti, salopete, mănuşi etc. este iminentă. Deşi, în stadiul actual, toate centrele de combatere a dăunătorilor sînt dotate cu echipamentele de protecţie necesare, statisticile menţionează atît cazuri de intoxicaţii cronice, cît şi cazuri mortale în rîndul lucrătorilor care manipulează pesticide [2]. Aceste considerente duc la concluzia că denocivizarea echipamentului de protecţie pînă la îndepărtarea completă a substanţelor toxice trebuie să devină o operaţie obligatorie.

Cercetările efectuate au urmărit denocivizarea echipamentelor de protecţie infectate cu malation şi paration, atît prin îndepărtarea mecanică, cît şi prin descompunerea chimică a acestora. De asemenea au urmărit punerea la punct a unei metode de indentificare a reziduurilor în echipamentele denocivizate, pentru a se putea astfel verifica eficacitatea operaţiei de denocivizare.

Orientarea lucrărilor se bazează pe proprietăţile substanţelor pentru care s-a propus stabilirea metodelor de denocivizare, deoarece literatura de specialitate oferă foarte puţine informaţii.

Soluţiile folosite la curăţarea instalaţiilor pentru fabricarea produşilor organofosforici [3] nu pot fi aplicate şi echipamentelor de protecţie a muncitorilor, acestea conţinînd o cantitate mare de NaOH, care va ataca materialele din care sînt confecţionate echipamentele de protecţie. Metoda de denocivizare bazată pe soluţie de carbonat de sodiu şi detergent [4] asigură o îndepărtare mecanică şi parţial chimică a pesticidelor respective.

Într-o lucrare amplă care se ocupă de echipamente de protecţie în general [5], într-un capitol rezervat denocivizării, se menţionează faptul că această problemă se poate considera nerezolvată.

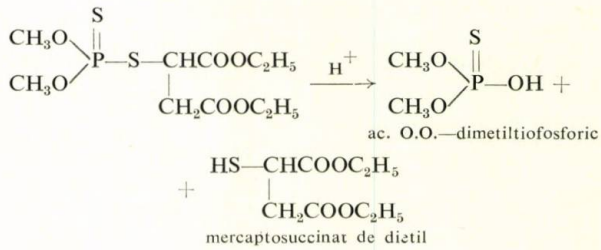
Ca urmare a acestor informaţii, lucrările de laborator s-au început cu o analiză a proprietăţilor fizico-chimice ale malationului şi parationului.

Malationul

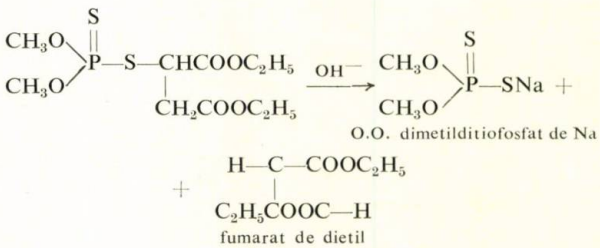
În stare pură, malationul este toxic pentru insecte şi pentru om [6], este puţin solubil în apă (145 p.p. m./25°C).

Este solubil în soluţii apoase, dar hidrolizează în mediu acid şi bazic ($9 < pH < 5$) [7]:

a) hidroliza acidă:



b) hidroliza alcalină:

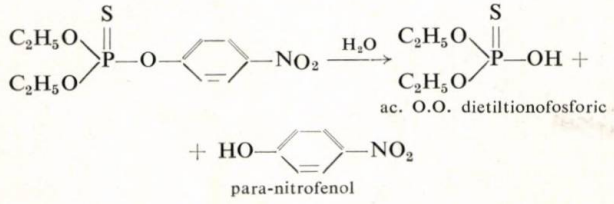


Produşii rezultaţi din hidroliza alcalină au o toxicitate redusă [7] şi o solubilitate mai mare decît a malationului.

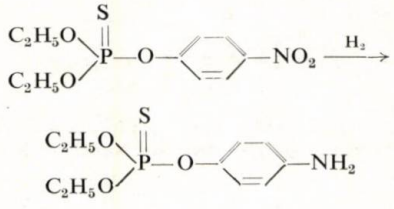
Parationul

Cînd este pur, se prezintă ca un lichid brun, cu miros caracteristic [7, 8]. Este foarte toxic, atît pentru animale cu sînge rece, cît şi pentru animalele cu sînge

cald, avînd doza letală 4 μ g/kg și este foarte puțin solubil în apă (24 p.p.m./25°C). Este stabil în sisteme apoase și acide. Hidrolizează în medii alcaline ($pH > 7$):



Ambii produși rezultați în urma hidrolizei sînt toxici. În prezența reductorilor trece în amina esterului:



Amina obținută prin hidrogenarea grupei — NO_2 din molecula parationului prezintă o toxicitate mult redusă față de parationul de la care se pleacă.

Atît malationul, cît și parationul, fiind foarte puțin solubile în apă, îndepărtarea lor cu apă nu se poate realiza. Trebuie să se folosească, deci, soluții ale substanțelor care descompun moleculele substanțelor toxice sau le modifică, trecîndu-le într-un compus cu toxicitate redusă și cu solubilitate mai mare în apă.

Reținînd faptul că prin hidroliză alcalină malationul formează doi compuși care prezintă toxicitate redusă și în același timp sînt solubili în apă, s-a încercat tratarea echipamentelor de protecție cu soluții de NaOH. În acest mod se recurge la un tratament chimic, asociat cu îndepărtarea mecanică a produșilor rezultați din reacție.

Procedînd astfel cantitățile de substanțe eventual neîndepărtate din echipamentul de protecție (salopetă, mască etc.) nu mai prezintă pericolul pe care îl prezintă malationul ca atare.

În cazul parationului, hidroliza alcalină duce la formarea acidului O.O — dietiltionofosforic și a paranitrofenolului. Acest din urmă compus prezintă oarecare toxicitate. De aceea, se consideră mai avantajoasă reducerea parationului la amina esterului respectiv, care, așa cum s-a arătat este foarte puțin toxică și, în același timp, este solubilă în apă.

Prin hidroliza alcalină a malationului și reducerea parationului, urmate de îndepărtarea cu apă a produșilor rezultați din reacție, se poate obține o denocivizare înaintată a echipamentului de protecție.

Încercările de laborator în vederea îndepărtării malationului și parationului din echipamentul de protecție s-au efectuat pe eșantioane de țesături din bumbac, bumbac + relon, relon cauciucat etc. O serie de eșantioane s-au infectat cu produșii respectivi concentrați, condiționați pentru livrarea la gospodăriile pomicole. O altă serie de eșantioane s-au infectat cu emulsii diluate la concentrațiile care sînt aplicate direct la stropirea pomilor.

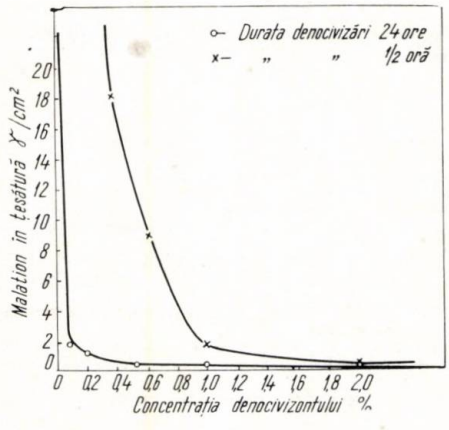


Fig. 1. Variația concentrației malationului din țesătură după denocivizarea cu soluții de NaOH.

Eliminarea malationului

Urmărindu-se hidroliza, s-au efectuat încercări cu Na_2CO_3 și NaOH. Rezultatele sînt prezentate în tabela 1, din care reiese că nu are loc hidroliza completă a malationului nici cu soluții de 2% Na_2CO_3, chiar la o imersare de 24 ore a eșantionului infectat în soluția respectivă.

S-a trecut astfel la hidroliza cu NaOH. S-au folosit soluții de 0,1% NaOH cu adaos de $FeCl_3$ și $CuSO_4$. Rezultatele au fost nesatisfăcătoare, în soluție au rămas 15 + 18 γ/cm² malation. Hidroliza cu soluție de numai 0,1% NaOH, după $^1/_2$ oră imersare lasă reziduuri de 18γ/cm². Crescînd concentrația NaOH și menținînd constant timpul de imersare la $^1/_2$ ore, la concentrația de 1% NaOH, țesătura conține numai 1,42 γ/cm², iar la concentrația de 2% NaOH, eliminarea malationului este totală. Pentru a reduce cantitatea de NaOH, s-a mărit timpul de imersare la 24 ore. În cazul unei soluții de 0,1% NaOH, în care s-a imersat eșantionul infectat 24 ore, în țesătură s-au găsit doar 1,18 γ/cm² malation, în cazul soluției de 0,2% NaOH, după 24 ore în țesătură s-au găsit doar urme de malation, iar în cazul soluției de 0,5% NaOH, după 24 ore, malationul a fost complet distrus și eliminat.

Eliminarea parationului

S-au efectuat încercări atît pentru distrugerea parationului prin hidroliză, cît și prin reducere.

S-a constatat că parationul manifestă o mare aderență față de fibre (naturale sau sintetice), iar îndepărtarea de pe eșantioanele infectate cu paration concentrat (50%) constituie o problemă greu de rezolvat.

În cazul țesăturilor infectate cu paration diluat folosind soluție de bisulfit de sodiu 2, 1 și 0,5%, se obține o îndepărtare înaintată (reziduuri 2 γ/cm²), iar cu o soluție de 0,2% $NaHSO_3$, se realizează reziduuri de 5,7 γ/cm².

În diagrama din figura 2 se prezintă variația concentrației parationului în țesătură, în funcție de concentrația soluției de $NaHSO_3$ și de timpul de lucru.

În cazul echipamentului infectat cu soluţii concentrate de paration, pentru a se ajunge la reziduuri de ordinul 4,6 γ/cm^2, trebuie să se aplice o metodă de denocivizare foarte dură (poziţia 42, 43 şi 44 din tabela 1), adică este necesară o soluţie care să conţină 2% NaOH şi 0,5 $K_2Cr_2O_7$, la fierbere, timp de $^1/_2$ oră.

Atît în cazul malationului, cît şi în cazul parationului, după aplicarea soluţiilor propriu-zise de denocivizare, sînt necesare 2—3 limpeziri cu apă curată, pentru îndepărtarea completă a produşilor rezultaţi.

Determinarea reziduurilor din echipamentele denocivizate s-a făcut printr-o metodă colorimetrică bazată pe reacţia produşilor organofosforici cu $PdCl_2$ [9], pusă la punct în Laboratorul de chimie din I.C.S.P.M.—Bucureşti.

Rezultatele obţinute în laborator s-au concretizat în metode practice, aplicabile pe teren.

Metodă pentru denocivizarea echipamentului infectat cu malation

Indiferent de concentraţia soluţiei de malation care a venit în contact cu echipamentul de protecţie, eliminarea se realizează astfel:

— echipamentul se spală cu apă la temperatura ambiantă sau la 45°C;

— se înmoaie în soluţie de hidroxid de sodiu 0,2—0,5% şi se lasă 24 ore la temperatura ambiantă;

— se spală de două ori în apă curată.

Denocivizarea efectuată în acest mod duce la eliminarea malationului pînă la un reziduu de 2 γ/cm^2.

Metodă pentru denocivizarea echipamentului infectat cu paration

Datorită aderenţei mari a parationului pe materialele din care sînt confecţionate echipamentele de protecţie, sînt indicate două metode pentru îndepărtarea lui.

Paration în soluţie diluată 0,08—0,1%

Sînt necesare următoarele operaţii:

— echipamentul se spală cu apă la temperatura ambiantă sau la 45°C;

— se înmoaie în soluţie de bisulfit de sodiu ($NaHSO_3$) 0,5%, timp de $^1/_2$ oră, la temperatura ambiantă;

— se spală de două ori cu apă curată.

După aplicarea acestui procedeu în echipament rămîn reziduuri de ordinul a 2 γ/cm^2.

Paration în soluţie concentrată 50%

Realizarea denocivizării echipamentului în acest caz necesită următoarele operaţii:

— echipamentul se spală cu apă caldă (50°C);

— se spală cu soluţie de hidroxid de sodiu 2% şi bicromat de sodiu sau potasiu 0,5%, la temperatura de 50°C;

— se înmoaie în soluţia preparată ca mai sus (NaOH 2% + $Na_2Cr_2O_7$ 0,5%) şi se fierbe timp de $^1/_2$ oră;

— se spală de două ori cu apă curată.

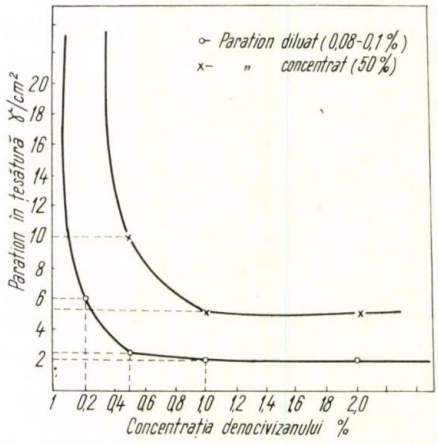


Fig. 2. Variaţia concentraţiei parationului în ţesătură după denocivizare ($NaHSO_3$ şi NaOH + $K_2Cr_2O_7$).

Acest procedeu de denocivizare îndepărtează parationul pînă la reziduu de aproximativ 5 γ/cm^2.

Concluzii

Lucrările efectuate în scopul stabilirii unor metode pentru denocivizarea echipamentelor de protecţie folosite de muncitorii care manipulează pesticide organo-fosforice au demonstrat faptul că substanţele luate în studiu (malation şi paration) pot fi eliminate nu numai printr-un procedeu mecanic de îndepărtare, ci şi printr-un procedeu chimic care transformă substanţa toxică în produşi cu toxicitate redusă.

Malationul se îndepărtează de pe echipamentele de protecţie, folosind soluţie de hidroxid de sodiu 0,5%, indiferent de concentraţia soluţiei de malation care a infectat echipamentul.

Parationul condiţionat 50% în emulsie se îndepărtează cu soluţie de hidroxid de sodiu 2% şi bicromat de sodiu (sau potasiu) 0,5% la fierbere. Parationul în soluţie diluată (0,08—0,1%), se îndepărtează cu soluţie de bisulfit de sodiu 0,5%, la temperatura ambiantă.

Metodele de denocivizare expuse nu necesită utilaje şi personal calificat, nu pun în pericol persoanele care le aplică asigurînd o denocivizare avansată (reziduuri de 2 + 5 γ/cm^2) a echipamentelor de protecţie.

Bibliografie

1. Lerenard, L. În: Chim. Industrie Génie, Franţa, **95**, 4, 6, iun. 1966, p. 1319.
2. * * * C.S.A. Produsele fitofarmaceutice folosite în producţie. Consiliul Superior al Agriculturii, 1967, p. 20—60.
3. Deneş, A. ş.a. În: Rev. de Chimie, **17**, nr. 7, iul., 1966, p. 437.
4. Miclescu, O. În: Protecţia muncii şi igiena industrială, **6**, nr. 3, mart. 1963, p. 205.
5. Vallaud, A. În: Revue de la sécurité, nr. 22, febr., 1967, p. 35.
6. * * * Norme republicane pentru protecţia muncii, 1968, tabela **16**, p. 89.
7. Popa, C. şi Drimuş, R. Chimia produselor fitofarmaceutice. Ed. tehnică, Bucureşti, p. 10—150.
8. Gunther, Zweig, Analitical Methods for Pesticides, Plant. Regulators and Food Additives. New York, Academic Pres London, **I**, 1964, p. 308.
9. Katashi Yamaoka, ş.a. În: Bunseki Kagaku, **15**, nr. 1, 1966, p. 67.

Am reținut pentru dumneavoastră...

O analiză tehnico-economică comparativă între procedeul de reformare cu vapori și procedeul de oxidare parțială în procesul de sinteză a amoniacului a fost prezentată de către D. L. Banquy la Simpozionul internațional cu privire la economia producției și distribuției amoniacului ce a avut loc la Londra la sfîrșitul anului 1971. Din datele comparative între procedeul de reformare cu vapori, larg răspîndit și procedeul de oxidare parțială mai puțin răspîndite se desprind următoarele aspecte, calculele făcîndu-se în ambele cazuri pe instalații de 1000 t/zi amoniac folosind turbine cu aburi ce acționează compresoare centrifugale pentru toate gazele: aer, gaze naturale, azot, gaz de sinteză și amoniac:

— Procedeul de reformare al gazelor naturale sau al hidrocarburilor ușoare este larg răspîndit datorită faptului că azotul poate fi introdus în amestecul de gaze fără o separare prealabilă a oxigenului, printr-o combustie parțială directă în faza de reformare secundară, precum și datorită faptului că progresele industriei siderurgice au permis realizarea unor țevi pentru reformer în care se poate lucra la presiuni de pînă la 40 at. Din aceste motive aburul generat în instalațiile de amoniac este debitat în condiții economice la presiuni de 30—40 at.

— Procedeul de oxidare parțială a hidrocarburilor care este utilizat de mulți ani la presiuni de pînă la 35 at a fost îmbunătățit în ultimii ani de Texaco Development Corporation, atingîndu-se presiuni de lucru de pînă la 80 at. Acest procedeu denumit prescurtat HPPO prezintă în prezent interes pentru instalațiile moderne de amoniac cu capacități de 1000 t/zi: caracteristicile materiilor prime folosite în analiza tehnico-economică prezentată sînt următoarele:

Fracțiuni grele pentru procedeul HPPO
— conținut în sulf 2,5%.
— viscozitate la 50°C 110—380 cst
distilare: sub 65% la 250°C
sub 85% la 350°C

Gaze naturale pentru reformarea cu vapori:
— putere calorifică 8500 kcal/n m³
— conținut în sulf 10—20 p.p.m.
— presiune 5 at

Benzine pentru reformarea cu vapori:
punct final de distilare 190°C
conținut în hidrocarburi aromatice sub 5%
conținut în sulf 200—400 p.p.m.
putere calorică 10420 kcal/kg

Caracteristicile produselor rezultate sînt următoarele:

amoniac: anhidru lichid presiune de 18 at, cu o puritate de 99,9%, cu un conținut în ulei de maximum 5 p.p.m., și la presiunea de 18 at

bioxid de carbon: puritate 98%, conținut în H_2S max. 5 p.p.m. presiunea atmosferică, temperatura circa 40°C

sulf de la procedeul HPPO: formă lichidă, puritate 99,9%, temperatura circa 130°C

Caracteristicile utilităților sînt următoarele:

apă de răcire: temperatura 25°C
creșterea temperaturii max. 15°C
presiunea în circuit 4 at

apă demineralizată: conținut în săruri sub 1 p.p.m.
temperatura ambiantă
presiune în circuit 3 at
SiO_2 sub 0,01 p.p.m.

condiții climatice:
temperatura maxim 28°C
minim —10°C
presiunea 760 mm Hg
umiditatea relativă 80%.

Necesarul de manoperă:

Instalațiile vor funcționa 330 zile pe an cu următorul personal:
— instalații de reformare cu vapori:
— 1 șef de secție
—12 operatori
— 8 operatori ajutori
— instalații de oxidare parțială:
— 1 șef de secție
—16 operatori
—12 operatori ajutori

Prețurile materiilor prime, ale utilităților și costul manoperii exprimat în franci francezi este următorul:

fracțiuni grele din petrol 86 fr/t
benzină 120 fr/t
gaze naturale 11,1 fr/M M Kcal LHV
energie electrică 0,06 fr/kWh
apa de răcire 0,027 fr/m³
apa demineralizată 0,25 fr/m³

Salarii: șef de secție 72 000 fr/an
operator 52 000 fr/an
operator ajutor 30 000 fr/an

— cotă de amortizare și impozite 22% din investiții anual.
— cheltuieli de întreținere 4% din investiții anual.
— cheltuieli generale administrative și asigurări 4% din investiții anual.

Procedeul de reformare cu vapori luat în considerare este cel de cea mai mare presiune folosit în industrie, respectiv cel ce are la ieșirea din reformerul primar 38 at. În cazul folosirii gazelor naturale ca materie primă, acestea sînt inițial comprimate la presiunea de regim, preîncălzite la 380°C și apoi desulfurate cu ajutorul oxidului de zinc. În cazul folosirii benzinei ca materie primă, aceasta este în prealabil hidrodesulfurată într-o instalație separată pentru a coborî conținutul în sulf la același nivel ca și în gazele naturale și apoi desulfurate în continuare peste oxid de zinc înainte de a intra în reformare. După trecerea prin reformerul primar gazele sînt introduse în reformerul secundar unde sînt amestecate cu aer preîncălzit la 600°C. În reformerul secundar reacția este condusă în condiții adiabatice, gazele rezultate ieșite la temperatura de 1000°C sînt răcite într-un recuperator de căldură din care se obțin abur de înaltă presiune. Apoi se trece la eliminarea oxidului de carbon al cărui conținut se reduce la 0,3—0,4% și a bioxidului de carbon al cărui conținut se reduce la sub 1000 p.p.m. într-o instalație Benfield echipată cu două coloane de absorbție și cu două coloane de desorbție.

După eliminarea bioxidului de carbon gazele sînt preîncălzite la temperaturi de 300°C și supuse metanizării, operație prin care oxidul și bioxidul de carbon sînt reduse la sub 10 p.p.m. Apoi gazele de sinteză sînt comprimate cu ajutorul unui compresor centrifugal acționat de o turbină cu abur, la presiuni de circa 300 at și apoi trimise în bucle de sinteză a amoniacului.

În procedeul de oxidare parțială la presiune înaltă, combustibilul este preîncălzit și pompat la presiunea de 110 at într-un generator Texaco, în amestec cu abur de înaltă presiune supraîncălzit la temperatura de 400°C. În generator hidrocarburile reacționează adiabatic cu oxigenul preîncălzit, la presiunea de 80 at. Pentru răcirea arzătorului folosit la inițierea oxidării parțiale este prevăzut un sistem de apă de răcire. Gazele părăsesc camera de combustie la o temperatură de 1100—1500°C și sînt răcite cu un jet de apă într-un scruber din grafit în care întreaga cantitate de carbon nereacționat este separată sub formă de suspensie în apă. Acest cărbune este separat de apă și reintrodus în instalație în amestec cu hidrocarburile folosite ca materie primă.

Gazele de sinteză ce părăsesc primul răcitor sînt supuse unei noi spălări cu apă în două faze pentru a elimina ultimele urme de carbon din gaze. Aburul generat în recuperatoarele de

căldură este injectat în gazele de sinteză la ieşirea din coloanele de spălare cu apă. Amestecul de gaze de sinteză şi vapori de apă este preîncălzit în contracurent cu ajutorul gazelor ce părăsesc primul reactor de conversie şi apoi introduse într-un reactor în care creşterea temperaturii permite obţinerea de aburi de 8,5 at într-un recuperator de căldură. După ieşirea din acest recuperator gazele sînt introduse într-un al doilea reactor în care oxidul de carbon este redus la 1—4%. Apoi gazele sînt răcite şi spălate cu metanol într-o instalaţie Rectisol pentru eliminarea COS, H_2S şi CO_2 .Aici gazele sînt răcite la 0°C în contracurent cu fluxul ce rezultă după spălarea cu azot şi apoi spălate cu metanol saturat cu bioxid de carbon, care dizolvă H_2S şi COS. Gazele sînt răcite în continuare pînă la temperatura de —60°C la care o importantă cantitate de bioxid de carbon este condensată şi separată. Bioxidul de carbon rămas în gazele de sinteză este eliminat prin spălare cu metanol şi apoi gazul de sinteză astfel purificat este spălat cu azot la temperatura de —60°C.

Bioxidul de carbon condensat este valorificat ca sursă de frigorii.

Metanolul conţinînd CO_2 şi H_2S sînt spălate cu azot. Hidrogenul sulfurat este recuperat, iar metanolul este reciclat.

Procedeul de oxidare parţială mai cuprinde şi următoarele instalaţii:

— o instalaţie de separarea aerului pentru obţinerea oxigenului la o presiune de 94 at pentru generatorul Texaco, precum şi azot pur pentru spălarea gazelor şi sinteza amoniacului şi azot impur pentru spălarea metanolului;

— o instalaţie de spălare cu azot care debitează amestecul de $N_2 + 3H_2$ la presiunea de 71 at cu un conţinut sub 5 p.p.m. CO şi 10 p.p.m. O_2. Gazele reziduale ale acestei instalaţii conţinînd oxid de carbon şi metan sînt folosite drept combustibili;

— un circuit de răcire al azotului care compensează pierderile de frigorii ale sistemului şi asigură necesarul de azot lichid necesar spălării.

Gazul de sinteză astfel obţinut este comprimat la presiuni de peste 300 at cu ajutorul unui compresor centrifugal acţionat de o turbină cu abur şi introdus în bucla de sinteză a amoniacului care este similară celei folosite în cazul preparării gazului de sinteză prin reformarea cu vapori.

În tabela 1 se face o analiză comparativă a preţului de cost pentru 3 instalaţii de amoniac de cîte 1000 t/zi fiecare, funcţionînd pe următoarele procedee:

— reformare cu vapori a gazelor naturale

— reformare cu vapori a benzinei

— oxidare parţială la presiune înaltă a păcurii.

Investiţiile sînt apreciate la limita bateriei instalaţiei pentru nivelul preţurilor din ţările vest-europene. În costul investiţiilor sînt incluse şi costul licenţelor. Din analiza datelor se desprinde faptul că costul materiilor prime au un rol hotărîtor în structura preţului de cost al amoniacului.

Din tabel rezultă, de asemenea, că reformarea cu abur a benzinei nu apare avantajoasă în condiţiile din vestul Europei, fapt confirmat de altfel şi de tendinţa actuală de orientare a noilor instalaţii de amoniac pe gaze naturale.

Procedeul Texaco HPPO devine interesant numai cînd preţul de cost al caloriei provenită din păcură scade la 80% din cel al caloriei provenită din gaze naturale. Această situaţie poate fi reală în anumite zone din Europa şi Asia în care lipsesc gazele naturale şi care dispun de zăcăminte de petrol. Oricum pentru fiecare situaţie concretă dată, trebuie făcut un calcul asemănător celui din tabela 1.

Autorul acestei analize tehnico-economice mai face următoarele consideraţii suplimentare cu privire la avantajele deosebite pe care le prezintă procedeul HPPO.

— o instalaţie de amoniac amplasată pe platforma industrială a unei rafinării poate utiliza în funcţie de conjunctură orice fracţiune de hidrocarburi care la un moment dat nu e vandabilă sau are un preţ de vînzare scăzut ca motorina, păcura, anumite benzine, gaze de rafinare etc. flexibilitatea instalaţiei permiţînd să se lucreze cu orice fracţiune la preţuri de cost minime;

— prepararea gazului de sinteză în procedeul HPPO necesită utilizarea unui singur catalizator în timp ce în instalaţiile de reformare cu vapori sînt necesari nu mai puţin de şase catalizatori, aşa încît în mod inerent instalaţiile HPPO au întreruperi mai mici decît celelalte pentru înlocuirea catalizatorului;

— procedeul HPPO nu cunoaşte nici un utilaj care să fie solicitat în condiţii atît de severe încît să fie avariat aşa cum

Tabela 1

	Reformare cu vapori				Oxidare parţială	
	gaze naturale		benzină		păcură	
	consum pe tonă NH_3	cost pe tonă NH_3	consum pe tonă NH_3	cost pe tonă NH_3	consum pe tonă NH_3	cost pe tonă NH_3
Gaze naturale MM/kcal LHV	8,75	97,1				
Benzină MM kcal LHV			5,46	63,0		
Combustibil MM kcal LHV			3,79	43,8		
Păcură					965	83,4
Catalizatori		6,4		8,3		1,0
Energie electrică kw	15	0,9	11	0,7	30	1,8
Apă de răcire m^3	230	6,1	265	7,1	334	9,1
Apă demineralizată m^3	1,3	0,4	1,3	0,4	1,25	0,4
Investiţii mil. franci	105		115		125	
Salarii		15,6		16,8		19,0
Cheltuieli generale		12,7		13,9		15,1
Amortizări şi impozite		70,0		76,7		83,3
Cost total/t NH_3		209,2		239,7		213,1
Valoarea sulfului recuperat		0		0		3,2
Preţ cost net/t NH_3		209,2		239,7		209,9

se avariază reformerul primar dintr-o instalaţie de reformare, la care timpii de reparaţie sînt relativ mari. În generatorul Texaco singurul subansamblu la care pot apare avarii este arzătorul a cărui înlocuire durează numai cîteva ore.

Din discuţiile purtate de specialişti pe marginea acestei analize tehnico-economice s-au desprins următoarele:

— Cercetările efectuate în cadrul altor companii au dus la concluzia că este mai economică introducerea oxigenului comprimat în procedeul HPPO în locul oxigenului lichefiat, economia de energie fiind de ordinul a 1300 kw/h pentru producţia de amoniac de pe o zi respectiv 1000 t.

Din aceleaşi cercetări a rezultat că folosirea unei presiuni de 60 at apare mai economică în procedeele de oxidare parţială decît presiunea de 80 at.

Se menţionează, de asemenea, că prima instalaţie de amoniac de capacitate mare, bazată pe oxidarea parţială a hidrocarburilor a fost construită de firma Lurgi la o capacitate de producţie de 1215 t/zi folosind pentru sinteză presiunea de 240 at şi pentru oxidare o presiune medie, respectiv 60 at.

La această instalaţie consumurile specifice de materii prime şi utilităţi sînt următoarele:

— păcură 860 kg/t

— apă de răcire 275 m^3/t

— apă dedurizată 1,23 m^3/t

Trebuie însă menţionat faptul că investiţia pentru o instalaţie de oxidare parţială, de presiune medie pentru o instalaţie de amoniac de 1000 t/zi este în medie cu 5% mai mare decît cea necesară unei instalaţii de capacitate egală însă funcţionînd la presiune medie.

De asemenea, se afirmă că instalaţiile de oxidare parţială la presiune medie poate produce un gaz de oxosinteză lipsit de sulf precum şi pentru sinteza amoniacului.

În etapa actuală dinamica investiţiilor în industria chimică se caracterizează pe plan mondial printr-un punct de inflexiune a cărui consecinţe se vor reflecta în următorii 2—3 ani în mod direct în comerţul internaţional

de utilaj chimic. Trebuie arătat că deceniul al 7-lea s-a caracterizat pe plan mondial printr-un ritm înalt de dezvoltare al industriei chimice, în general cu 50% mai mare decît cel al întregii industrii, ritm ce a creat o conjunctură extrem de favorabilă dezvoltării producției de utilaj chimic.

În țările capitaliste, producția industriei chimice a crescut de la 45 miliarde dolari în 1955 la 130 miliarde dolari în 1969, adică aproape de trei ori.

În țara noastră, ritmul mediu anual de creștere al industriei chimice în perioada 1961—1970 a fost de 23,4%; volumul producției globale industriale în industria chimică a anului 1970, fiind de 8,21 ori mai mare decît cel atins cu 10 ani în urmă.

Anul 1970 reprezintă pentru majoritatea țărilor capitaliste puternic industrializate un an de vîrf în ceea ce privește volumul investițiilor din industria chimică, deși fenomenele de stagnare legate de desfacerea produselor, au apărut încă din 1968 în S.U.A. și din 1969 pe piața vest europeană. În S.U.A. investițiile acordate industriei chimice au atins în 1970 3,4 miliarde dolari marcînd o creștere de 9% față de 1969.

În R. F. a Germaniei care deține industria chimică cea mai dezvoltată dintre țările vest-europene, volumul investițiilor acordate industriei chimice a atins în 1969—5,1 miliarde DM, marcînd o creștere de 59% față de anul 1968. În 1970 ritmul de creștere al investițiilor a fost de numai 10% în raport cu 1969, volumul acestora atingînd 5,6 miliarde DM. Ca și în S.U.A., o pondere importantă în volumul de investiții a reprezentat-o industria petrochimică. În ordinea descrescîndă a valorilor de investiții, locurile următoare sînt ocupate de industria materialelor plastice, rafinării de petrol, industria de fibre sintetice, produse anorganice, îngrășăminte etc.

În Anglia, investițiile acordate industriei chimice au crescut în anul 1970 cu 25% față de 1969, atingînd 330 milioane lire sterline. Și în Anglia, creșterea de vîrf în privința volumului investițiilor a fost atinsă tot în 1970, în anii anteriori ritmul de creștere fiind mai mic (în 1969, 12% față de 1968).

Pe ramuri, locul întîi în investițiile industriei chimice britanice în 1970, l-a ocupat rafinăriile, celelalte locuri fiind ocupate de: produse chimice organice, materiale plastice, fibre sintetice, îngrășăminte, medicamente.

În Franța, indicele maxim de creștere a efortului de investiții în industria chimică a fost atins în 1969 (24%), în 1970 acest indice scăzînd la 8%, volumul investițiilor din acest an fiind estimat la 2,6 miliarde franci.

În Italia, investițiile alocate industriei chimice au crescut în 1970 cu 25,4% față de anul 1969, atingînd 35,9 miliarde lire italiene.

În Japonia indicele maxim de creștere al investițiilor a fost atins în 1969, 42,1% față de 1968, în anul 1970 indicele de creștere al investiției fiind de numai 12,5% față de 1969, volumul acestora fiind estimat la 2,08 miliarde dolari.

Este de remarcat că în aceeași perioadă, s-au alocat investiții importante și în industria chimică a țărilor în curs de dezvoltare, fapt care a creat condiții și mai favorabile dezvoltării producției și comerțului internațional cu utilaj chimic.

Un alt factor care a mai contribuit de asemenea la această dezvoltare, îl constituie măsurile luate de unele guverne din țările capitaliste puternic dezvoltate, cu privire la combaterea poluării atmosferei sau a apelor care impun instalații tehnologice pentru desulfurare sau pentru prelucrarea apelor reziduale cu un volum important de utilaje tehnologice.

În ultima jumătate a deceniului al 7-lea industria constructoare de utilaj chimic a mai înglobat în profilul ei, în special în S.U.A. și Japonia, două noi subramuri industriale pentru care se asigură echipamentele tehnologice necesare și anume industria gazelor lichefiate precum și centralele atomoelectrice.

În perspectiva deceniului actual, se întrevede completarea actualei palete de beneficiari cu încă o subramură industrială, și anume cea a instalațiilor de desalinarea apei. Este probabil că în deceniul al 9-lea tot industria constructoare de utilaj chimic va deservi și viitoarele instalații de valorificare a apelor mărilor și oceanelor care la nivelul cunoștințelor de acum apare ca o industrie foarte interesantă pentru acoperirea lipsei tot mai acute de materii prime de pe uscat și care se profilează ca o industrie ce va folosi procedee de extracție sau biologice.

O caracteristică importantă a investițiilor acordate industriei chimice pe plan mondial în deceniul trecut consta în tendința de gigantism a noilor instalații.

În deceniul al 8-lea se prevede o continuare a tendinței de gigantism a instalațiilor, capacități de piroliză de 450 000 t/an etilenă echipate cu calculatoare electronice de proces și instalații de amoniac cu capacități de producție de 1500 t/zi fiind deja realizate.

Deși studiile de prognoză de lungă durată prevăd o dezvoltare accelerată a industriei chimice pînă la sfîrșitul acestui veac (pentru țările capitaliste se întrevede o creștere a volumului producției globale de la 100 miliarde dolari în 1965 la 330 miliarde dolari în 1985 și respectiv 2000 miliarde dolari în anul 2000) în prezent industria chimică a țărilor capitaliste trece printr-o fază de stagnare destul de importantă.

Dinamica investițiilor în industria chimică este determinată în țările capitaliste de avantajele materiale pe care noile instalații o dată realizate încep să le aducă, respectiv de evoluția prețurilor produselor chimice pe piața mondială. Din acest punct de vedere, datele publicate în anii 1970 și 1971 într-o serie de țări capitaliste cu privire la nivelul beneficiilor realizate în industria chimică, indică o scădere a acestora. Astfel dintr-o analiză efectuată la primele 17 companii chimice din S.U.A. în perioada 1960—1970 rezultă că în timp ce valoarea vînzărilor a crescut cu o medie anuală de 11% iar cea a capitalului folosit cu o medie anuală de 9% pe an, în prețuri constante 1968 beneficiile au scăzut în perioada 1966—1970 cu un indice mediu de 3% anual iar valoarea vînzărilor a scăzut în prețuri constante cu o medie de 8% pe an de-a lungul întregului deceniu.

Fenomene similare au apărut și pe piața vest-europeană, datorită în principal, reducerii prețurilor la produsele chimice în ultimul deceniu. Această reducere se datorește în principal următoarelor cauze:

— creșterea considerabilă a capacităților de producție a noilor linii tehnologice care este de 4—5 ori mai mare decît în anul 1960.

— apariția unor noi tehnologii care au permis obținerea produselor chimice la prețuri de cost mai reduse.

La acestea se adaugă apariția unui ritm de încetinire a creșterii economiei naționale în S.U.A. și țările vest europene care a imprimat consumului de produse chimice o scădere a cererii într-o perioadă cînd instalații mari proiectate cu cîțiva ani în urmă au intrat în funcțiune. Această situație a determinat operarea instalațiilor sub capacitățile nominale, deci cu cheltuieli de producție mai mari care fac imposibilă creșterea vînzării produselor chimice la prețuri mai reduse.

La aceasta se mai adaugă faptul că prețul de cost al produselor chimice a crescut ca urmare a creșterii prețului materiilor prime, a energiei, a utilajelor și a celorlalte cheltuieli care duc la realizarea unui beneficiu cu totul nesatisfăcător pentru industria chimică a țărilor capitaliste.

În multe țări capitaliste, marile companii își revizuiesc programele de investiții. Astfel numai în R. F. a Germaniei programul de investiții pentru industria chimică pe anul 1971 a fost redus cu circa 1,5 miliarde mărci față de valorile inițiale. Această reducere apare și mai surprinzătoare dacă se ia în considerare faptul că în anul 1969 investițiile din industria chimică au crescut cu 59% față de 1968, atingînd 5,1 miliarde mărci, iar în 1970 ritmul de creștere al investițiilor a crescut cu 10% atingînd 5,6 miliarde dolari.

O situație și mai agravantă se desfășoară în prezent datorită creșterii continue a prețului țițeiului în comunitatea de țări OPEC întrucît industria chimică modernă consumă cantități crescînde de hidrocarburi atît pentru îngrășămintele cu azot și pentru produsele macromoleculare cît și sub formă de energie calorică sau electrică. Creșterea continuă a prețului țițeiului nu va putea fi multă vreme acoperită de către industria chimică la nivelul actualelor prețuri, iar creșterea nivelului de prețuri ale produselor chimice nu va accelera în nici un caz procesul de desfacere al acestora.

Această situație este bine exemplificată în cazul R. F. a Germaniei care după părerea unor experți reprezintă o situație generală a tuturor țărilor capitaliste. Astfel în timp ce în anul 1970, producția globală industrială a crescut cu 12,4%, cea a industriei chimice a crescut cu numai 6,8%. În aceeași perioadă costul manoperii a crescut în industria chimică cu 22,3% față de 20,5% cît a reprezentat creșterea medie a costului manoperii pe întreaga industrie. Volumul vînzărilor pe cap de salariat a crescut în industria chimică cu numai 1,9% față de 8,4% pe întreaga industrie, în timp ce în industria chimică salariile au crescut cu 16%.

La toți acești factori nefavorabili trebuie adăugat și creșterea costului investițiilor. Astfel construcțiile metalic s-au scumpit

cu 20%, construcțiile industriale tot cu 20%, iar cel al utilajelor tehnologice cu 12%. Dacă la acestea se mai adaugă și creșterea cotei de amortizare, desfacerea produselor chimice vest germane, mai ales la export devine și mai dificilă.
Părerea celor mai mulți experți este aceea că industria chimică din R. F. a Germaniei poate fi caracterizată printr-o explozie a costurilor și o restrîngere puternică a beneficiilor. Toate aceste aspecte au determinat elaborarea unor noi prognoze de prețuri pentru produsele chimice în următorii cinci ani în țările vest europene. În tabela de mai jos se dă un exemplu cu privire la influența inflației pe perioada 1970—1975 pentru un complex industrial imaginar profilat pe obținerea de produse chimice organice. În prima coloană sînt indicate costurile dacă complexul ar fi fost pus în funcțiune la 1.01.1970 iar în coloana a doua, costurile după cinci ani în ipoteza în care complexul ar fi fost pus în funcțiune tot la 1.01.1970. În coloana a treia sînt indicate costurile în 1975 în ipoteza în care instalația ar fi construită după anul 1970 și pusă în funcțiune în anul 1975.

	I.	II.	III.
Capacitatea de producție anuală unități	1000	1000	1000
Investiții unități monetare	1500	1500	2100
Fond de rulment unități monetare	270	315	345
Punerea în funcțiune	1.1.70	1.1.70	1.1.75
Cost materii prime anual unități monetare	300	370	370
Cost materiale anual unități monetare	100	120	120
Cost energie anual unități monetare	100	140	140
Cost manoperă anual, unități monetare	150	220	220
Alte costuri de fabricație anual, unități monetare	120	150	150
Dobînzi la fond de rulment unități monetare	24	28	30
Amortizări 25% din investiții unități monetare	375	375	525
Indicele prețului de cost	100	120	133
Indicele de investiție	100		140

Din analiza acestui model de prognoză a variației prețurilor rezultă că în anul 1975, costul investițiilor va fi cu 40% mai mare decît în 1970 iar prețurile de cost al produselor chimice organice cu 33% față de 1970. După cum se vede, costul țițeiului se apreciază că va spori cu 25% între 1970 și 1975 iar costul energiei cu 40% în aceeași perioadă.
Deși aceste aprecieri pot apare exagerate, ele sînt justificate de următoarele fapte:

— în anul 1970, costul manoperei directe în industria chimică din țările Europei de vest a crescut între 12 și 20% iar în perspectivă s-a luat în considerare un indice mediu anual de creștere de 8%. Pentru alte costuri de fabricație care cuprind întreținere, transport etc. care includ multă manoperă s-a prevăzut un indice de creștere medie de 25%.
Scăderile de prețuri la produsele chimice apărute în deceniul 1960—1970 nu se întrevăd a se mai repeta în deceniul 1970—1980 decît numai în acele ramuri în care vor apare tehnologii noi cu totul revoluționare.
Dacă se urmărește evoluția prețurilor medii ale produselor organice în ultimul deceniu și se ia ca bază anul 1960 =100, trebuie arătat că în anul 1970, nivelul prețurilor a atins 74,7. De altfel, dacă se ia ca bază de calcul nivelul prețurilor din 1960, nivelul prețurilor produselor chimice în anul 1969 a fost sub cel al altor produse industriale ca de exemplu, cel al mașinilor și echipamentelor care a atins 111 sau cel al metalelor neferoase care a atins 158.
Studiile de prognoză efectuate în R. F. a Germaniei pentru perioada 1970—1980 au dus la concluzia că datorită obținerii unor beneficii nesatisfăcătoare în industria chimică se întrevede o scădere a indicelui de creștere anuală a investițiilor. De asemenea, se întrevede și o scădere a indicelui anual de creșterea producției; unii experți apreciind că în Europa de vest se va repeta situația care caracterizează în ultimii doi-trei ani industria chimică din S.U.A.
Din punct de vedere tehnologic se va manifesta tot mai net tendința dezvoltării unor materiale speciale cu un grad înalt de industrializare.
Se întrevede, de asemenea, apariția unor indici de creștere, similari celor realizați în deceniul trecut, numai în anumite ramuri în care vor apare tehnologii noi.
Aceste tendințe vor accelera concentrarea producției într-un număr mai redus de instalații cu capacități cît mai mari.

Industria constructoare de utilaj chimic a cunoscut pe plan mondial în deceniul al 7-lea o dezvoltare proporțională cu cea a investițiilor realizate în industria chimică.
După datele culese de economiștii sovietici, producția de utilaje tehnologice pe industria chimică și ramurile anexe, a cunoscut în miiioane dolari următoarea dinamică în perioada 1960—1970 (tab. 1).

Tabela 1

	1960	1965	1968	1969	1970	1970% față de 1969
S.U.A.	925	1400	1650	1700	1850	109
R. F. a Germaniei	180	300	300	395	520	132
Japonia	185	340	380	410	500	122
Anglia	124	242	310	353	480	136
Franța	111	223	245	253	270	107
Italia	72	165	192	200	210	110

Din examinarea acestui tabel rezultă că în anul 1970 volumul total al producției de utilaj chimic din cele șase țări capitaliste indicate mai sus, a atins 3,84 miliarde dolari, marcînd o creștere medie de 10% în raport cu anul 1969. Indicii cei mai mari de creștere i-a prezentat Anglia (36%), R. F. a Germaniei (32%) și Japonia (22%).
În U.R.S.S. producția de utilaj pentru industria chimică a crescut într-un ritm similar de la 223 milioane ruble în 1960, la 463 milioane ruble în 1970.
Diversificarea continuă a industriei chimice, atît pe linia industrializării unor noi produse, cît și pe cea a industrializării unor noi procedee tehnologice, precum și tendința realizării unor instalații de capacitate cît mai mare pentru reducerea investiției specifice și a reducerii prețului de cost al produselor chimice, a imprimat industriei constructoare de utilaj chimic și de prelucrarea țițeiului, un caracter particular ce se încearcă a fi analizat în mod succint în rîndurile care urmează:

— o primă trăsătură caracteristică a acestei măsuri constă în diversificarea și perfecționarea continuă a performanțelor utilajelor respective, a valorii lor de utilizare. De altfel prețurile utilajelor sînt corelate pe piața capitalistă cu valoarea de întrebuințare și nu cu greutatea utilajelor.
În acest sens, profilul de producție al acestei ramuri s-a extins în ultimele decenii de la vase, rezervoare, schimbătoare de căldură, filtre prese și coloane, la separatoare continue de gabarit redus și cu performanțe ridicate, evaporatoare în film sau atomizoare, reactoare în pat fluidizat, mașini pentru prelucrarea maselor plastice și a elastomerilor, omogenizatoare de mare productivitate pentru industria lacurilor și vopselelor, schimbătoare de căldură celulare cu gabarit redus și performanțe ridicate, filtre pentru depoluarea gazelor reziduale, cuptoare de piroliză ce funcționează în condiții de severitate ridicată, mori cu un consum redus de energie pentru măcinare, mașini de ambalat și condiționat îngrășăminte, lacuri și vopsele, insecticide, medicamente și produse cosmetice, granulatoare de mare eficiență, compresoare centrifugale, turbine, și ne oprim aici, nu pentru că diversitatea utilajelor s-a epuizat, ci pentru că se apreciază ca suficiente exemplele date;

— cea de a doua trăsătură caracteristică a acestei ramuri constă în creșterea continuă a dimensiunilor utilajelor și a condițiilor de solicitare. Industria chimică folosește azi utilaje care sînt solicitate între —100° și +1000°, la presiuni ce variază între 1.10—6 tori și 4000 at și în greutate de la ordinul kilogramelor, la ordinul sutelor de tone pe bucată. Coloane de rectificare de 80 m lungime și cu diametre de 6—12 m au

devenit din ce în ce mai uzuale, iar aparate cu fascicul tubular cu 9000 țevi (reactoarele de anhidridă ftalică) nu mai sînt o raritate dar constituie o specialitate însușită de o singură uzină din R.F.G. (un fost șantier naval) care le livrează în toată lumea.

Noile procedee chimice impun utilajelor funcționarea în condiții extrem de severe de corosiune și de eroziune, care implică folosirea unor aliaje speciale pe scară tot mai largă. În acest sens s-a ajuns recent în situația ca pentru fiecare tip de instalație chimică, utilaje ale acestora, sau chiar numai pentru anumite părți ale utilajelor, să se folosească căptușeli din materiale speciale diferite.

Toți acești factori au generat în uzinele constructoare de utilaje tehnologice pentru industria chimică, o specializare foarte înaintată în domenii din ce în ce mai restrînse la care uzinele constructoare au ajuns pe baza unor activități foarte susținute de cercetare și experimentare. Această activitate a permis să se realizeze utilaje cu performanțe din ce în ce mai ridicate și cu un consum din ce în ce mai redus de materiale, a căror concepție le aparține în întregime și pentru care producătorii dau beneficiarilor garanții cu privire la performanțele înscrise.

Pentru utilajele supuse la presiune (cazul general al recipientelor) uzinele constructoare din străinătate garantează execuția și calculul de rezistență, conform unor coduri naționale sau internaționale.

Necesitatea amortizării cheltuielilor de cercetare de către uzinele constructoare de utilaj tehnologic pentru industria chimică și consumul redus de utilaje de un anumit tip constructiv, a dus în mod inerent la tipizarea acestora și, în unele cazuri, chiar la standardizarea lor în majoritatea țărilor industrializate atît din cadrul lagărului socialist, cît și din cadrul țărilor capitaliste.

În puține cuvinte, această situație a dus în majoritatea țărilor industrializate, la faptul că proiectantul de proces ce concepe o instalație chimică, alege pe baza cataloagelor uzinelor constructoare de utilaj de specialitate, utilajele de care are nevoie, cu garantarea performanțelor de către producător, proiectarea efectivă limitîndu-se la reactoare sau la anumite coloane cu caracter de unicat, și la acestea folosindu-se anumite subansamble tipizate.

De obicei, cu excepția proiectării reactoarelor care se realizează de către proiectanții de proces în colaborare cu cei din uzinele constructoare de utilaje profilate pe astfel de tipuri de aparate, celelalte utilaje tehnologice sînt realizate practic integral (proiectare, dacă este cazul, sau experimentarea unui produs de fabricație curentă, sau alegerea directă a acestuia pe baza experienței acumulate, fără nici o experimentare specială în cazul dat) de către uzinele constructoare de mașini și utilaje tehnologice pe baza unei teme tehnologice dată de proiectantul de proces în care se precizează condițiile de lucru și performanțele solicitate.

Pe baza acestor teme, uzinele constructoare de utilaj, livrează utilajele în termenele solicitate, cu performanțe garantate. În cazul în care constructorul de utilaje are anumite incertitudini cu privire la performanțele utilajelor fabricate pentru o utilizare concretă dată, el obține din partea deținătorului procedeului, o probă redusă, pe care o experimentează în propriul său stand de probe. Aceasta este cazul uzual al filtrelor sau separatoarelor centrifugale, în care fabricantul de utilaje stabilește regimul de lucru impus de calitatea filtratului solicitat de beneficiar, respectiv condițiile de lucru ale unuia din fabricatele sale de producție curentă.

În cazul apariției unor noi ramuri industriale consumatoare de astfel de utilaje, constructorul mergînd pe ideea de a fabrica ce poate vinde, și nu de a vinde ceea ce poate fabrica, cercetează adaptările necesare noilor cerințe. Un exemplu caracteristic în acest sens îl constituie separatoarele centrifugale folosite în industria de antibiotice, pe care Alfa-Laval le-a realizat adoptînd în mod adecvat separatoarele folosite ani de-a rîndul în industria laptelui.

Din datele izolate publicate cu privire la caracterul producției de utilaj chimic, se desprind următoarele aspecte:

— S.U.A. deși produce întreaga paletă de utilaje necesare industriei chimice și de prelucrarea țițeiului pentru nevoile interne, s-a specializat în anumite tipuri constructive pe care le livrează și altor țări. Dintre acestea fac parte compresoarele centrifugale mari, corpuri de înaltă presiune de pînă la 500 t/buc. cuptoare de piroliză, reactoare de hidrocracare și reformare catalitică, coloane de distilare și rectificare gigantice și utilaje fabricate din metale rare (titan, tantal, zirconiu, niobiu).

Specialiștii afirmă că 2/3 din întreaga cantitate de etilenă produsă în lumea capitalistă, este realizată în cuptoare fabricate de firma americană Selas Corporation. Termenele de livrare a utilajelor tehnologice exprimate în luni de zile sînt indicate în tabela 2, care sînt în general mai reduse decît cele practicate în țările vest-europene și Japonia.

Tabela 2

Utilajul	1964	1966	1967	1968	1969	1970	1971
Pompe	2,5	3,3	3,9	3,4	2,8	2,9	2,4
Compresoare	5,3	8,0	5,8	5,0	4,2	4,1	4,6
Turbine	8,4	11,4	10,5	13,0	11,5	10,8	11,2
Transportoare cu bandă	—	—	—	—	—	4,2	4,4
Amestecătoare	—	—	—	3,3	3,5	4,2	2,8
Armături	—	—	2,8	3,4	2,3	1,0	1,0
Schimbătoare de căldură	8,3	10,7	3,6	4,4	5,0	3,4	3,3
Aparate de control și comandă a proceselor de producție	—	—	—	—	—	—	1,2

— În R. F. a Germaniei dezvoltarea rapidă a producției de utilaje chimice pînă în 1970 a fost determinată de politica activă de investiții care a caracterizat în această perioadă dezvoltarea industriei chimice din R. F. a Germaniei.

Astfel, în orașul Wesseling, compania „Rheinische Olefin Werke" aparținînd firmelor BASF și Shell, a construit o instalație de etilenă de 450 000 t/an echipată cu 16 cuptoare tubulare Selas pentru piroliză, iar pentru anul 1974 se prevede punerea în funcțiune a unei a doua instalații de piroliză cu o capacitate anuală de 750 000 t/an, BASF devenind în perioada actuală cel mai mare investitor de R. F. a Germaniei. Mai trebuie adăugat că în prezent R. F. a Germaniei este cel mai mare furnizor din lume de utilaje standardizate și de aparatură de înaltă presiune executată din oțeluri speciale.

— În Japonia, creșterea producției de utilaj chimic a fost determinată în principal de programul intern de dezvoltare a industriei petrochimice, pe perioada 1968—1972. Pînă în prezent din cadrul acestui program s-au construit 7 instalații de piroliză avînd fiecare o capacitate de producție de 300 000 t/an, iar două sînt în curs de construcție. În aceeași perioadă s-au mai construit și 8 uzine de amoniac de mare capacitate. Pentru a recupera rămînerea în urmă în domeniul construcției de utilaj chimic și a industriei chimice în general, industria chimică japoneză a importat masiv licențe pentru procese tehnologice și pentru execuția utilajului chimic.

În deceniul al 7-lea, numărul de licențe importate de Japonia pentru dezvoltarea industriei chimice a atins 2500 de brevete, cifră ce reprezintă peste 30% din cantitatea totală de licențe, importată de această țară în perioada de mai sus. Utilizarea acestor licențe a permis Japoniei ca într-un timp foarte scurt, nu numai să înzestreze industria națională cu utilajele necesare, renunțînd astfel la importul de utilaj chimic, dar să-și lărgească exportul de utilaje. Astfel compania KOBE STEEL a importat următoarele licențe pentru fabricarea de utilaje (tabela 3).

O particularitate caracteristică a industriei de utilaj chimic din Japonia, o constituie preluarea masivă de către uzinele constructoare de utilaj, a activității de engineering pentru livrarea de instalații complete.

— Anglia este specializată în fabricarea de pompe și armături speciale rezistente la coroziune, emulgatoare cu ultrasunete, fermentatoare continue pentru industria de biosinteză, utilaje de înaltă presiune etc.

Firma „Filter Division of Amco" este o întreprindere cu înalt grad de specialitate pentru fabricarea utilajelor de filtrare, a utilajelor pentru epurarea apelor reziduale industriale și menajere. Evaporatoarele sînt produse de firma Kestner Evaporator and Engineering. Firma British Oxygen, prin filiala Cryproducts Division, produce frigidere, condensatoare, recipiente și containere pentru transportul și depozitarea lichidelor cu temperatură joasă.

În Franța și Italia producția de utilaj chimic în 1970 a crescut cu 7, respectiv 10% față de 1969, fenomene ce se apreciază

Tabela 3

Tipul de produse	Firma care deține licența
Compresoare elicoidale	Svenska Rotor Maxiner Actibolog (Elveția)
Compresoare acționate de turbine cu gaz și electromotoare	Cooper-Bessemer (S.U.A.)
Aparatură de sinteză a amoniacului	Chemico (S.U.A.)
Extrudere verticală	Termoplastic equipment (S.U.A.)
Aparate de absorbție a hidrogenului sulfurat	North western gas board (Anglia)
Scrubere pentru diverse amestecuri gazoase	Holmes and Co (Anglia)
Utilaj divers pentru prelucrarea maselor plastice și elastomerilor	Farrel (S.U.A.)
Utilaj de granulare	ICI (Anglia)
Utilaj de purificare și răcire a gazelor	Linde (R.F.G.)

a fi în principal determinate de intensificarea activității exportului de instalații. Progrese importante s-au realizat în domeniul industriei utilajelor chimice în industria italiană, grupul Snam Progeti aparținînd Companiei ENI înregistrînd în deceniul al 7-lea numeroase brevete. O altă companie italiană, Nuovo Pignone, produce un larg sortiment de compresoare centrifugale pentru industria petrochimică și de sinteză a amoniacului.

Țările capitaliste mai mici și-au dezvoltat producția de utilaj chimic pe o specializare tot mai adîncită, cîștigînd un prestigiu mondial cu privire la calitatea și performanțele produselor. Astfel, Suedia deține cel mai mare concern din lume pentru fabricarea de centrifuge și separatoare, precum și schimbătoare de căldură alveolare (Alfa Laval) iar Elveția deține multe firme specializate în fabricarea de utilaje chimice din oțeluri și aliaje speciale.

Specializarea extrem de înaintată care caracterizează producția de utilaj chimic în perioada actuală, a dus în unele țări capitaliste ca Anglia, R. F. a Germaniei și S.U.A., la apariția unor fabrici independente, de funduri, flanșe, guri de vizitare etc., care livrează produsele curente din stoc.

Aceste condiții au permis scurtarea considerabilă a termenelor de livrare a utilajelor curente. Astfel, firma Pfaudler livrează schimbătoare de căldură tipizate din oțeluri inoxidabile, în termen de 10 zile de la lansarea comenzii și acesta nu este un caz izolat.

Necesitatea amortizării cheltuielilor de cercetare și experimentare generate de această specializare înaintată a uzinelor constructoare de utilaje, nu este posibilă dacă piața de desfacere a producției acestor uzine se limitează la frontierele unei țări, chiar dacă aceasta este de exemplu S.U.A. În această situație s-a dezvoltat în ultimul deceniu un foarte puternic comerț internațional de utilaj chimic în care producția de serie își face loc tot mai mult în locul celei de unicat. Numai că, spre deosebire de majoritatea celorlalte ramuri ale industriei constructoare de mașini, în industria constructoare de utilaj chimic noțiunea de serie are un conținut diferit de sensul că mărimea ei poate varia de la cîteva mii de bucăți pe an în cazul unor utilaje standardizate de uz general, la sub 10 bucăți pe an și uneori chiar sub 5, în cazul coloanelor de sinteză a amoniacului sau a compresoarelor centrifugale folosite în aceleași instalații. Chiar și în aceste condiții, producția este considerată de serie întrucît utilajele se realizează la aceleași tipodimensiuni pe o perioadă de timp de cel puțin 5 ani.

Datele publicate în literatura de specialitate precizează că, chiar pentru o astfel de producție, asigurarea cu comenzi, nu se poate realiza întotdeauna în limitele unei singure țări. Exportul de utilaj chimic se realizează azi pe plan mondial pe următoarele căi principale:

— prin livrări de instalații complete de către firmele de engineering care preia utilajele de la uzinele constructoare din propria țară, ori de cîte ori este posibil;

— prin livrări izolate de utilaje către firme de engineering din alte țări sau direct către beneficiari în cazul în care aceștia realizează investițiile cu forțe proprii.

Întrucît pînă în prezent nu s-au publicat pentru utilajele destinate industriei chimice și de prelucrare a țițeiului, indicatori statistici generali ca, producție, export, import, prețuri, așa cum rezultă pentru alte grupe de produse ale industriei constructoare de mașini, informațiile prezentate au fost culese din surse primare sau calculate pe baza acestora. O mare parte din exportul de utilaje chimice se realizează sub formă de instalații.

În ultimii ani, ca urmare a tendinței de creștere a cererii pentru linii tehnologice complete, structura exportului de utilaj chimic al țărilor capitaliste, se formează din ce în ce mai mult sub influența firmelor de engineering.

Pe linie de export, activitatea de engineering prezintă multe avantaje, întrucît prin ea se canalizează o mare parte din exportul de utilaje precum și exportul experienței de activitate tehnică. Veniturile rezultate din activitatea de engineering variază între 10 și 30% din costul instalațiilor tehnologice. Activitatea firmelor de engineering crește continuu în țările capitaliste. 80% din volumul instalațiilor exportate aparțin unor firme cu capital american. Firmele americane de engineering concurează pe cele europene în domeniul industriei petrochimice și al îngrășămintelor minerale, în timp ce firmele europene le concurează pe cele americane în producția de fibre sintetice și unele produse anorganice.

Ponderea exportului (în procente din volumul total al contractelor) de instalații destinate industriei chimice între principalele țări capitaliste și repartiția beneficiarilor pe continente în anul 1970, sînt indicate în tabelul 4.

Tabela 4

Țara furnizoare	Nr. total de contracte	Europa occidentală	Din care America latină	pentru: Orient apro. și mijlociu	orient îndepărtat	% din valoarea contractelor la export
S.U.A.	2357	987	737	126	13	52,5
R. F. a Germaniei	618	159	32	123	60	13,7
Anglia	439	34	36	72	81	9,8
Franța	355	21	34	180	—	7,4
Italia	317	—	54	135	—	7,0
Japonia	273	—	24	61	73	6,1
Belgia	69	30	—	15	—	1,5

Avantajul principal al marilor companii de engineering din S.U.A. în comparație cu cele vest-germane sau japoneze, constă în faptul că companiile din S.U.A. posedă multe filiale și firme afiliate peste hotare. Astfel, în Anglia, din cele 10 întreprinderi de engineering, 6 sînt filiale ale unor companii din S.U.A. (Kellog, Foster Wheeler, Badger, Fluor, Ralph Parsons și Stowne and Whebstek) și numai 4 sînt de origină engleză (Power Gas, Simon-Carves, John Brown și Mathews Hall).

● ● ●

La sfîrşitul anului trecut la Moscova, a fost semnat un nou contract de colaborare între întreprinderea sovietică de comerţ exterior Techmashimport şi Societatea japoneză Toyo Engineering Corp. privind construirea a încă patru instalaţii de amoniac, numărul acestora ajungînd astfel la cinci, amplasate la: Nevinnomysk, Novomoskovsk (2), Severodonetsk şi Novgorod. Toate instalaţiile, cu o capacitate de 1 360 t/zi fiecare (450 000 t/an), sînt proiectate după procedeul Kellogg.

★

Societatea elveţiană Buss Ltd. din Basel, construieşte în Japonia, lîngă Osaka, cea de-a doua fabrică de acid florhidric anhidru, cu o capacitate de 15 000 t/an, ce va lucra după un procedeu propriu.
Aceasta este a cincea fabrică pe care firma elveţiană o construieşte în străinătate în ultimii doi ani.
Noul contract a fost o urmare a intrării în funcţiune, fără nici o problemă, a fabricii de florură de aluminiu cu capacitatea de 12 000 t/an, bazată pe precedeul Buss-Stauffer.

★

În S.U.A., în apropiere de Morris, Illinois, urmează să se realizeze o nouă instalaţie pentru fabricarea aminelor grase, ca urmare a creşterii pe piaţă a cererii derivaţilor acestora, precum şi a detergenţilor cationici.
Investiţiile sînt evaluate la 18,5 mil. dolari, din care 1 mil. dolari sînt alocaţi pentru reducerea poluării, respectiv pentru construirea unui sistem de control al infectării mediului înconjurător.
O parte din reziduuri vor fi distruse prin ardere, iar altele prin descompunerea biologică.
Darea în funcţiune va avea loc cel mai tîrziu la sfîrşitul anului 1973.

★

În Bulgaria, în cadrul complexului industrial de la Reka Devnya, lîngă Varna, urmează să se mai construiască o nouă instalaţie pentru electroliza clorurii de sodiu, cu o capacitate anuală de 18 000 t clor, 7 500 t acid clorhidric şi 55 000 t sodă caustică, şi alta de policlorură de vinil de 10 000 t/an, care va aplica tehnica de polimerizare în suspensie. Produsul obţinut va avea un grad de puritate mult mai mare decît cel fabricat prin polimerizare în emulsie, în instalaţia existentă în funcţiune.
Investiţiile se realizează cu ajutorul tehnic de proiectare şi echipament al Uniunii Sovietice.

★

În S.U.A., la Houston, Societatea Ethyl Corp. preconizează realizarea unei instalaţii gigant pentru fabricarea anuală a 1,8 mil. t etilenă, ce urmează să intre în producţie cel mai devreme în 1974.
Firma Kellogg a fost desemnată pentru întocmirea studiului tehnico-economic şi realizarea proiectului.

★

Un procedeu nou, denumit Bi-Gas, pentru gazeificarea cărbunilor urmează să fie aplicat într-o instalaţie cu o capacitate de 120 t cărbune/zi, care se construieşte în S.U.A., la Homer City, Pa., de către Societatea Bituminous Cool Research.
Investiţiile sînt evaluate la 24,8 mil. dolari. Darea în funcţiune va avea loc în 1973.
Procedeul constă în mai multe trepte; mai întîi cărbunele este pulverizat în reactorul de gazeificare ce lucrează la o presiune de cîteva sute de atmosfere, în care se introduce un amestec de oxigen şi vapori de apă la circa 1 400°C. Hidrogenul şi oxidul de carbon format, după ce sînt purificate de sulf, sînt trecute peste un catalizator pentru a produce metanul.

★

În următorii cinci ani producţia de pesticide a Indiei urmează să se dubleze.
În cursul anului 1970 s-au produs 24 396 t, faţă de 12 185 t în 1965.
Se apreciază că în decursul acestui an se vor fabrica peste 26 000 t, iar la sfîrşitul planului de patru ani (1973—1974) producţia va fi dublă.
În acest scop se vor investi peste 60 mil. Rs, industria pesticidelor necesitînd investiţii mari, atît pentru fabricaţie, cît şi pentru cercetare.

★

Societatea Polimex a semnat un contract cu firma finlandeză Rosenlew pentru construirea în Polonia a unei fabrici de furfurol, cu o capacitate anuală de 5 000 t.
Valoarea contractului este de 5 mil. mărci finlandeze. Intrarea în funcţiune va avea loc în 1973.
O instalaţie similară este de asemenea în curs de realizare în Spania.

★

În Republica Democrată Germană a fost pus la punct un procedeu de eliminare a fluorului din gazele ce se degajă în industria îngrăşămintelor fosfatice.
Procedeul lucrează în două trepte: în prima treaptă conţinutul de fluor scade la 0,1 g/Nm^3, iar în a doua, la 0,05 g/Nm^3. Fabricile de la Piesteritz şi Rüdersdorf aplică procedeul la scară industrială. Acesta urmează să fie aplicat şi în Iugoslavia.

★

Societatea japoneză Nippon Steel a pus la punct o nouă metodă de producere a piridinei şi derivaţilor ei, folosind ca materie primă olefinele. Se menţionează că numărul coprodusilor este redus, astfel concomitent cu piridină se produce numai 2-metil-5-etilpiridina (MEP) şi alfa-picolină.
Procedeul urmează a fi aplicat într-o instalaţie industrială ce se va construi la Tobata sau Oita şi urmează să intre în funcţiune în 1973.
Capacitatea anuală de producţie prevăzută este de: 1 200 t piridină, 2 000 t alfa-picolină şi 1 000 t MEP.
Piridina se va utiliza la fabricarea erbicidelor bipiridilice (Granoxone),
într-o instalaţie ce va lucra după procedeul I. C. I. şi va fi gata în 1973, iar MEP ca materie primă pentru obţinerea acidului nicotinic şi a viniletilpiridinei.

★

Societatea Olin Corp. foloseşte în instalaţia de electroliză a clorurii de sodiu de la Augusta anozi de titan, fiind prima din lume de acest fel.
Soluţia tehnică a fost aplicată la scară industrială după studii întreprinse timp de cinci ani în colaborare cu Imperial Metal Industries.
Anozii de titan sînt acoperiţi cu un oxid metalic, din grupa platinei.
În acest caz, consumul de energie electrică este mai mic decît atunci cînd se utilizează anozi de grafit. Ţinînd seamă că energia electrică reprezintă circa 50% din preţul de cost al hidroxidului de sodiu şi al clorului, rezultă de aici economii importante de fabricaţie.
O altă inovaţie importantă adusă acestei instalaţii o constituie sistemul electrohidraulic de control automat al distanţei dintre anod şi catod. Această distanţă este extrem de importantă atunci cînd se folosesc anozi de titan, un scurtcircuit putînd îndepărta rapid învelişul de oxid metalic al acestora.

★

Societatea Wintershall A.G. Kassel a pus la punct un procedeu nou de obţinere în sistem continuu a parafinelor clorurate cu gruetate moleculară mare (C_{22} — C_{24}).
Metoda obişnuită aplică un procedeu discontinuu în fază lichidă, ce duce la costuri de fabricaţie ridicate.
Noul procedeu continuu economiseşte peste 50% din costurile de fabricaţie şi de mînă de lucru, şi duce la un produs finit de calitate superioară.
Investiţiile reprezintă 60% din capitalul necesar procedeului discontinuu obişnuit.
Acesta poate fi aplicat oricărei hidrocarburi, cu excepţia poduselor aromatice.
Reacţia de clorurare are loc în trei coloane de contactare lichid-vapori, astfel proiectate încît ca să aibă un volum mic de reacţie pentru un factor de conversie ridicat.
Natura corosivă a reactanţilor impune folosirea ca material de construcţie a sticlei de borosilicaţi.
Este în funcţiune o instalaţie de 1 000 t/an, în care se obţin randamente de clorurare de aproape 100%.

★

În India, lîngă Chandigarh, se construieşte o instalaţie pentru producerea anuală a 6 600 t fibre poliesterice, după un procedeu al firmei elveţiene Inventa.
Darea în funcţiune va avea loc la începutul anului 1974.

★

Societatea Amax Chem. Corp. a anunţat că va închide la 31 Dec. 1971 fabrica de azotat de potasiu de la Vicksburg, Miss. ce producea anual 75 000 t

azotat de potasiu, 25 000 t clor şi mici cantităţi de oxizi de azot.
Motivul principal anunţat este cererea din ce în ce mai scăzută pe piaţă din aceste produse.

★

La Houston — Texas, Societatea Merchem, a crescut cu 50% capacitatea de producţie a acizilor crezilici, ajungînd astfel la circa 45 000 t/an, ca urmare a cererii din ce în ce mai mari pe piaţa internă şi externă. Nu au fost publicate date în legătură cu valoarea investiţiilor şi cu procedeul aplicat. Societatea Merchem este cel mai mare producător mondial de acizi crezilici.

★

Societatea Du Pont a pus la punct fabricarea unei noi clase de elastomeri termoplastici comercializaţi sub denumirea de Hytral.
Aceşti elastomeri îmbină performanţele cauciucului sintetic cu avantajele produselor termoplastice. Ei nu trebuie să fie vulcanizaţi şi rezistă la solvenţi, fără a se umfla.
În acest an urmează să intre în funcţiune la Deepwater, N.J., o instalaţie industrială, a cărei capacitate nu a fost publicată.

★

În S.U.A., la South Kearny, N.J., a fost dată în producţie instalaţia de anhidridă ftalică. Fabrica are o capacitate de 60 000 t/an şi a fost construită în combinaţie cu o instalaţie de plastifianţi de 30 000 t/an.
Investiţiile s-au ridicat la 20 mil. dolari. Procedeul de fabricaţie este cel pus la punct de BASF cu „pat fix" de reacţie şi foloseşte ca materie primă *o*-xilenul.

★

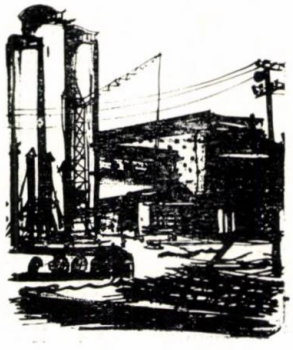
În S.U.A. Lederle Laboratories, aparţinînd societăţii American Cyanamid a dat pe piaţă un nou antibiotic, clorhidratul de minociclină (7-dimetilamino-6-deoxi-6-dimetiltetraciclinhidroclorid).
Comercializat sub denumirea de Minocin, noul antibiotic de sinteză este foarte eficace împotriva unor organisme rezistente la tetraciclină, în special împotriva gonoreei.
Se menţionează că Minocin-ul are spectrul cel mai larg dintre toate antibioticele cunoscute în prezent.

★

În Republica Arabă Egipt, la Nag Hammadi, se construieşte cu ajutorul tehnic şi financiar al Uniunii Sovietice o instalaţie care va produce anual 100 000 t aluminiu. Consumul de energie electrică reprezintă 25% din producţia hidrocentralei de la Asuan. Darea în funcţiune va avea loc în 1974.

★

În Jugoslavia, în cadrul complexului petrochimic de la Pancevo, se montează o fabrică de polietilenă de densitate mare, cu o capacitate anuală de 50 000 t, ce va aplica procedeul Phillips Petroleum. Investiţiile se realizează de către firma Crawford-Russell şi urmează să fie gata în circa doi ani.
Proiectul este finanţat de Banca de Export-Import a Statelor Unite.
Tot aici se va dezvolta fabricarea îngrăşămintelor, urmînd a se produce pînă în 1975 noi sorturi, şi anume: 450 000 t/an nitrocalcar (27% N), 100 000 t/an uree, 400 000 t/an îngrăşăminte complexe NPK, 41,000 t/an soluţii cu azot (41% N) şi 35 000 t/an amoniac lichid ca produs finit.



CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ.

Comportarea soluțiilor de acid percloric pe electrozi de platină, în prezență de propenă, la potențiale anodice ridicate. A fost studiată comportarea electrochimică, la potențiale anodice ridicate, în prezență de propenă, ale unor soluții de acid percloric, care are o oxidabilitate relativ mare și este suficient de solubil în propenă. Rezultatele cercetărilor au arătat că prezența unor substanțe organice reactive la electrod, în soluții apoase, poate împiedica în mare măsură oxidarea apei și să producă, cu randamente ridicate, reacții organice la electrod, la potențiale foarte pozitive.

Fiori, G. și Formaro, L., Chim. Ind. (Milano), **53**, nr. 12, dec. 1971, p. 1115–1118.

Adsorbția din fază gazoasă a amestecurilor *n*-tetradecan — *n*-dodecan pe zeoliți NaCaA la 250—360°C. I. Descrierea metodei de determinare a izotermelor de adsorbție. Se descrie o metodă pentru determinarea echilibrelor de adsorbție la temperaturi ridicate ale amestecurilor binare de vapori condensabili.

Metoda este statică și combină volumetria cu cromatografia de gaze. Este descrisă aparatura și modul de lucru. Metoda este aplicată la determinarea izotermelor de adsorbție ale amestecurilor 1 : 1 molar $n\text{-}C_{12}$ — : $n\text{-}C_{14}$ la 525,7, 567,3, 602,5 și 634,4°K pe zeolit NaCaA. În întreg domeniul de temperaturi și presiuni studiat, *n*-tetradecanul este adsorbit preferențial.

Bülow, M., Grossmann, A. și Schurmer, W., Chem. Tech. (Berlin), **24**, nr. 1, ian. 1972, p. 34–38.

Densitatea soluțiilor apoase de alcooli subrăcite. Dependența densității de temperatură în cazul soluțiilor apoase de alcooli inferiori prezintă o anomalie care se exprimă în principal printr-o abatere de la legea lui Despret.

În lucrare se studiază comportarea la temperaturi scăzute a soluțiilor de izopropanol, *terț*-butanol, care prezintă anomalii, și soluții de glicerină, la care nu sînt astfel de anomalii.

Se dau volumele specifice ale soluțiilor de: izopropanol de concentrații de 8—55% *terț*-butanol (6—24%) și ale soluțiilor de glicerină (4—32%) pentru temperaturi cuprinse între —40°C și +30°C. Dependențele volumelor specifice de concentrația soluțiilor de izopropanol și *terț*-butanol la temperaturi sub —20°C prezintă maxime și minime. S-a studiat dependența volumului specific parțial al soluțiilor de *terț*-butanol de concentrație. Pentru majoritatea soluțiilor apoase la temperaturi sub 4°C diferența între volumul specific al apei și volumele specifice parțiale ale soluțiilor crește cu scăderea temperaturii. Pentru izopropanol și *terț*-butanol într-un interval mic de concentrații și temperaturi se observă un efect invers.

Jeleznii, B. V., Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Him., nr. 1, ian. 1972, p. 3–8.

Prevederea echilibrelor lichid-vapori pentru sisteme binare din date de fierbere. După o scurtă prezentare a metodei stabilite anterior cu privire la sisteme binare din care rezultă că variația constantei de activitate cu temperatura este ideală în stare de vapori, se trece la o generalizare a metodei de calcul, după care se poate prevedea echilibrele lichid-vapori pentru sisteme binare, pe baza cunoașterii numai a începutului curbei de fierbere. Metoda propusă permite determinarea constantelor de activitate la o anumită temperatură, ținînd seama de devierea de la idealitate, fie a fazei de vapori, fie a fazei lichide.

Programul de calcul este ilustrat printr-o diagramă logică. Metoda a fost testată cu un număr de sisteme binare cunoscute; rezultatele obținute erau în bună concordanță cu datele experimentale.

Carli, A. și Patini, F., Ing. Chim. Ital., **7**, nr. 12, dec. 1971, p. 167–171.

Izobarele de solubilitate în sistemele $NH_4NO_3 — NH_4Cl — H_2O$ și $NH_4NO_3 — Ca(NO_3)_2 — H_2O$ la presiune atmosferică. Solubilitatea reciprocă la temperaturi ridicate a sistemelor de săruri pe bază de azotat de amoniu prezintă un deosebit interes în legătură cu producția de îngrășăminte azotoase și complexe. S-au studiat izobarele de solubilitate ale sistemelor $NH_4NO_3 — NH_4Cl — H_2O$ și $NH_4NO_3 — Ca(NO_3)_2 — H_2O$ la presiune atmosferică. În ambele sisteme, izobarele de solubilitate reprezintă curbe cu un minimum. În sistemul $NH_4NO_3 — NH_4Cl — H_2O$ variația ΔT a soluțiilor saturate în funcție de logaritmul cu semn negativ al fracțiilor molare, este liniară, în timp ce în sistemul $NH_3NO_3 — Ca(NO_3)_2 — H_2O$, aceeași variație este reprezentată de o curbă cu un punct de inflexiune pe izobară, în domeniul solubilității minime a azotatului de calciu.

Senkin, I. S. și Rucinova, S. A., J. Neorg. Him., **16**, nr. 12, dec. 1971, p. 3323–3326.

Filtrarea pe gel a unor soluții apoase de dodecilsulfat de sodiu. Soluții apoase de dodecilsulfat de sodiu au fost trecute printr-o coloană cu gel (Sephadex G-50), măsurîndu-se, apoi, viteza de eluție (R_f). S-a constatat că pînă la un anumit punct R_f-ul este independent de concentrație în dodecilsulfat, după care crește cu concentrația intermiscelară a dodecilsulfatului pînă la concentrația micelară critică a acestuia. Aceasta din urmă a fost estimată după alura curbei de eluție pentru soluțiile respective, iar valorile R_f pentru micele, prin măsurători directe. S-a constatat că valorile R_f cresc puțin cu concentrația pînă la concentrația micelară critică, după care devin constante ($1{,}4 \cdot 10^{-2}$ mol/l), ceea ce dovedește că pînă la concentrația micelară critică are loc o creștere a mărimii micelelor.

S-au derivat ecuații teoretice din relația între R_f și concentrația micelară critică.

Suzuki, H. și Sasaki, T., Bul. Chem. Soc. Japan, **44**, nr. 10, oct. 1971, p. 2630–2634.

Solubilitatea și condițiile de cristalizare ale sulfatului de calciu în procesul de obținere a acidului fosforic de extracție. Conducerea corectă a procesului de cristalizare a fosfogipsului prezintă o importanță fundamentală pentru efectuarea în condiții optime a extracției acidului fosforic. Se prezintă diagramele de solubilitate ale sulfatului de calciu în soluțiile apoase de acid fosforic în funcție de temperatură și de concentrația P_2O_5 în soluție. Se dau izotermele la 60°C ale sistemului $CaSO_4 — H_3PO_4 — H_2O$ suprasaturat cu $CaSO_4$. S-a stabilit că mărirea excesivă a concentrației ionilor de calciu facilitează formarea soluțiilor suprasaturate, ceea ce constituie un fenomen nedorit. S-au trasat curbele care descriu influența variației concentrației ionilor de calciu și sulfat asupra procesului de cristalizare a $CaSO_4$. Se indică ecuația empirică cu ajutorul căreia se poate determina solubilitatea $CaSO_4$ în amestecurile de $H_2SO_4 + H_3PO_4$ la temperaturi cuprinse între 25 și 70°C.

Schroeder, J., Tendaj, B., Skudlarska, W. și Zielinski, St., Przem. Chem., **50**, nr. 12, dec. 1971, p. 783–787.

Cercetarea oxidării catalitice parțiale a metanolului. II. Viteza difuziunii oxigenului. În continuarea unui studiu asupra proprietăților caracteristice ale oxidării parțiale a metanului din care s-a tras concluzia că difuziunea are un rol decisiv în reacție, s-a urmărit viteza difuziunii oxigenului.

Viteza de conversie a oxigenului a fost măsurată pe un catalizator granulat de nichel depus pe ceramică, într-un tub încălzit la 750°C prin care era trecut un amestec de 25% metan și 75% aer. Au fost variate granulația catalizatorului și viteza de trecere a amestecului de reactanți. S-a stabilit că viteza conversiei oxigenului este totdeauna mai mare decît viteza limită de difuziune, care poate fi calculată din date de literatură. Această diferență se interpretează prin presupunerea că conversia reactanților nu are loc numai la suprafața catalizatorului, ci și într-un strat care înconjoară acesta, în strictă vecinătate.

Racz, Gy. și Szekely, Gy., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **70/4**, 1971, p. 301–311.

Studierea cu ajutorul spectrelor optice şi REP a stării de coordinaţie şi a localizării ionilor de cobalt în zeoliţii de tip X şi Y. Se studiază prin spectroscopie de rezonanţă electronică paramagnetică şi optică de reflexie starea de coordinaţie şi localizarea ionilor de Co^{2+} în zeoliţi de tip X şi Y după ce au avut loc schimbul cationic, deshidratarea la temperatură ridicată (20—500°C) şi adsorbţia moleculelor polare (apă, alcool *terţ*-amilic). Se dau caracteristicile probelor iniţiale de zeoliţi, spectrele de reflexie şi REP (pentru zeoliţi de tip Y).
Cationii Co^{2+}, în urma schimbului ionic, intră în zeoliţi sub formă de complecşi octaedrici avînd şase molecule de apă $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, şi care sînt localizaţi în cavităţile mari ale reţelei zeolitului. În zeoliţii CoNaX şi CoNaY parţial deshidrataţi, ionii de Co^{2+} sînt localizaţi în spaţiile S II, păstrînd în prima sferă de coordinaţie o moleculă de apă sau fragmente de apă (OH^- sau O^{2-}). În zeoliţii total deshidrataţi, ionii de Co^{2+} se localizează în deschiderile hexagonale ale celulelor sodalitice ale zeolitului fiind accesibili pentru adsorbţia unor molecule mari ca cea a alcoolului *terţ*-amilic.

Mineikin, I. D., Brotikovskii, O. I., Jidomirov, G. M. şi Kazanskii, V. B., Kinetika i Kataliz, **12**, nr. 6, noiemb.-dec. 1971, p. 1 442—1 447.

Cu privire la cinetica reacţiei de oxidare a metanului. Calcularea desfăşurării unei reacţii contribuie la înţelegerea teoretică a proceselor care se produc efectiv.
Desfăşurarea reacţiei de oxidare a metanului a fost cercetată în sisteme omogene adiabatice, la presiune constantă, după un mecanism de reacţie vast: 44 reacţii elementare, 20 componente. Pe baza unor premize, ca, de exemplu, că amestecul de carburant oxidant este un amestec de gaze ideale, care poate fi considerat continuu şi că în întregul sistem domneşte un echilibru termic nestingherit, s-au studiat, prin calcul, desfăşurarea în timp a sistemelor de reacţie; 1) metan cu aer, inclusiv reacţiile azotului; 2) metan cu aer, azotul fiind componentă inertă; 3) metan cu oxigen. S-a constatat influenţarea desfăşurării reacţiei de către reacţiile azotului; formarea oxidului de azot intră permanent în competiţie cu celelalte procese chimice. Pentru un precalcul satisfăcător cu privire la concentraţiile în oxid de azot trebuie să se ţină seamă însă de un număr mai mare de reacţii elementare.

Cremer, H., Chem. — Ing.-Tech., **44**, nr. 1, 2, ian.-febr. 1972, p. 8—15.

Cinetica clorurării hidrocarburilor şi a derivaţilor cloruraţi ai acestora. Viteze comparate de clorurare a 1,2-dicloretanului, 1,1,1-tricloretanului şi a derivaţilor lor cloruraţi. În literatură se găsesc puţine date privind caracteristicele cantitative cinetice, care să permită o interpretare corectă a reactivităţii în seria hidrocarburilor substituite cu clor.
Lucrarea de faţă are ca scop studierea vitezelor de clorurare a 1,2-dicloretanului, tricloretanilor, tetracloretanilor şi pentacloretanului, în fază lichidă, în intervalul de temperatură 30—130°C.
Se dau valorile raporturilor constantelor de viteză la diferite temperaturi, diferenţa energiilor de activare ale reacţiilor. Se arată dependenţa reactivităţii atomului de hidrogen de constanta lui Taft (a substituentului) la 80°C şi influenţa temperaturii asupra randamentelor maxime obţinute la clorurare (25—70%).

Berlin, E. R., Alanicev, V. N., Kuznetov, L. P., Skibinskaia, M. B. Flid, R. M. şi Englin, A. L., J. Fiz. Him., **45**, nr. 11 noiemb., 1971, p. 2 758—2 761.

Un model variabil pentru mecanismul reacţiilor catalitice eterogene în cinetica enzimatică şi cataliza în fază gazoasă. Obţinerea enzimelor pure şi cinetica reacţiilor enzimatice prezintă un interes crescînd pentru industrie. Se pun în evidenţă similarităţile între procesele enzimatice (formarea unui complex enzimă-substrat, reacţie enzimatică) şi cele desfăşurate în fază gazoasă în cataliză eterogenă (adsorbţia unui gaz, reacţie) pentru reacţii simple. Se compară cinetica Langmuir cu cea Michaelis-Menten pentru cinetica enzimatică.
În ambele cazuri, reacţiile pot fi tratate ca reacţii succesive pe centrii activi. Modelul Langmuir — cu acoperirea monomoleculară a centrilor activi — fiind prea limitat, se propune un model pentru mecanismul reacţiilor catalitice eterogene, în care reacţia este considerată ca o succesiune de reacţii pe un centru activ cu mai multe posibilităţi de ocupare, cum ar fi şi forme de adsorbţie inactive. Se prezintă variante ale modelului pentru inhibiţie, activare, efecte autocatalitice şi influenţe. Modelul propus este utilizabil cu succes în domeniul reacţiilor gazoase în cataliză eterogenă.

Chaplain, R. A., Chem. Tech. (Berlin), **24**, nr. 1, ian. 1972, p. 4—10.

Chimiosorbţia amoniacului pe gel de alumină silice. S-a studiat chimiosorbţia amoniacului pe catalizatori de silicaţi de aluminiu în scopul determinării numărului de centrii activi care iau parte la proces.
Cantitatea de amoniac chimiosorbit scade cu creşterea temperaturii după o ecuaţie empirică.
Pe probele otrăvite cu sodiu, chimiosorbţia amoniacului la temperaturi scăzute se produce nu numai pe centrii acizi, ci şi pe cationi; în scopul determinării centrilor acizi trebuie utilizată doar chimiosorbţia la temperatură ridicată.
Metoda de determinare a centrilor acizi la chimiosorbţia amoniacului nu este dependentă de erorile subiective inerente în cazul determinării trecerii indicatorului din stare neionizată în stare ionizantă.
Avantajul metodei constă şi în faptul că determinările au loc în condiţii apropiate de cele în care se găseşte catalizatorul în timpul procesului reacţiei chimice (temperaturi ridicate, reactanţi în fază gazoasă).
Folosirea chimiosorbţiei amoniacului în scopul determinării numărului de centrii duce la aceleaşi rezultate ca şi alte metode, şi anume la o dependenţă lineară a activităţii catalitice de numărul centrilor acizi şi la o constanţă a activităţii centrilor, independentă de modul de obţinere şi de suprafaţa totală a probei.

Leveiuk, V. S. şi Buianova, N. E., Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Him., nr. 1, ian. 1972, p. 27—32.

Oxidarea catalitică pe site moleculare schimbătoare de ioni cu ioni de metale tranziţionale. IV. Dehidrogenarea oxidativă a ciclohexanului. A fost studiată dehidrogenarea oxidativă a ciclohexanului pe site moleculare schimbătoare de ioni cu ioni cuprici (Cu(II) — Y). Folosind drept gaz reactant: 10% ciclohexan, 50% oxigen, 40% azot, şi lucrînd la temperaturi de 210—350°C s-au obţinut ca produse principale de oxidare bioxid de carbon şi benzen. Cercetările asupra oxidării ciclohexanului pe Cu(II) — Y efectuate în comparaţie cu folosirea drept catalizator uzual, CuO pe silicagel au arătat superioritatea activităţii catalitice a Cu(II) — Y.
În continuare au fost studiate activităţile sitelor moleculare schimbătoare de ioni cu alţi cinci ioni de metale tranziţionale (paladiu(II), argint(I), zinc(II), nichel(II), crom(III)) pentru investigarea rolului ionului de metal la dehidrogenarea oxidativă. S-a găsit că activităţile catalitice ale acestor catalizatori (la 290°C) sînt în ordinea Pd > Cu > Cr > Ni > Zn > > Ag pentru formarea bioxidului de carbon şi Cu > Pd > > Cr > Ni > Zn > Ag pentru formarea benzenului.
Este discutată corelaţia dintre activităţile catalitice şi căldurile de formare ale oxizilor metalici bazată pe atom-g oxigen în concordanţă cu explicaţia lui Balandin bazată pe termochimie.

Mochida, I., Jitsumatsu, T., Kato, A. şi Seiyama, T. Bul. Chem. Soc. Japan, **44**, nr. 10, oct. 1971, p. 2 595—2 600.

Esterificarea acidului benzoic cu *n*-butanol catalizată de un cationit. Influenţa înlocuirii parţiale a ionilor de hidrogen catalitici cu cationi anorganici. A fost studiată esterificarea azeotropică a acidului benzoic cu *n*-butanol, catalizată de un cationit (Dowex 50 W×2) în care ionii de hidrogen au fost parţial substituiţi prin cationi anorganici, ca: Na^+, Cs^+, Mg^{2+}şi Ba^{2+}. S-a constatat că porozitatea răşinii schimbătoare de ioni descreşte cu creşterea fracţiunii de ioni de hidrogen substituiţi şi că pentru ioni de aceeaşi valenţă, la o substituire redusă, porozitatea este mai mare la ioni ca rază ionică mai mare, pe cînd la o substituire avansată, comportarea este inversă. Faptul că eficacitatea catalitică a ionilor de hidrogen reziduali scade şi coeficientul de distribuţie al acidului benzoic între răşină şi soluţia exterioară creşte se explică prin interacţiunile care controlează echilibrul de sorbţie între matricea răşinii şi moleculele de reactant, interacţiuni care, implică chiar gruparea reactivă.

Davini, P. şi Tartarelli, R., Chim. Ind. (Milano), **53**, nr. 12, dec. 1971, p. 1 119—1 123.

Noi catalizatori ai reacției de esterificare. Cea mai răspîndită metodă de obținere a esterilor este esterificarea cu acid sulfuric drept catalizator.
S-a studiat posibilitatea folosirii acizilor sulfamic și sulfanilic drept catalizatori în locul acidului sulfuric. Folosind acizii menționați s-au sintetizat o serie de esteri ai diferiților acizi (adipic, benzoic, acetic, stearic, sebacic) cu alcooli alifatici (*n*-hexilic, *n*-butilic, $C_7 - C_9$, $C_8 - C_{12}$, $C_5 - C_7$). Rezultatele obținute au arătat că acidul sulfanilic are o activitate catalitică mai mică în procesul de esterificare ca acidul sulfamic. Utilizarea acestuia din urmă a dus la obținerea esterilor acizilor ftalic, adipic, acetic, maleic, sebacic cu randamente de 96—98%, cu timp de reacție scăzut (25—40 min).
Acidul sulfamic poate înlocui acidul sulfuric și ceilalți acizi minerali în reacția de esterificare, prezentînd o serie de avantaje atît la depozitare, cît și la transport.
Folosirea acizilor sulfamic și sulfanilic permite efectuarea reacției în condiții mai blînde.

Maşkova, V. V., Grişko, N. I., Artamonova, N. I. şi Muralianskaia, T. B., Kinetika i Kataliz, **12**, nr. 6, noiembr.-dec. 1971, p. 1 569—1 570.

INGINERIE CHIMICĂ

Programarea unei coloane de distilare. Se descrie un program de computer pentru funcționarea staționară a unei coloane de distilare și se dă o copie a programului de funcționare cu documentarea intrărilor și ieșirilor. Programul, scris pentru o anumită serie de computere, converge la o soluție de stare staționară în mai puțin de 12 căi și necesită un timp scurt.

Clark, C. R., Brit. Chem. Eng. Proc. Tech., **17**, nr. 1, ian. 1972, p. 44—46.

Utilizările și limitările programării geometrice. Programarea geometrică este o metodă care a fost dezvoltată pentru optimizarea unor funcții obiective. Ea pare să fie de deosebit interes pentru optimizarea problemelor de proiectare, întrucît funcții cu exponenți fracționali și negativi pot fi mînuite cu ușurință. Totuși aplicabilitatea ei la probleme vaste de proiectare este oarecum limitată.
În lucrare sînt prezentate, pe lîngă avantaje, și unele din dezavantajele și limitările programării geometrice.
Ca exemplu este analizată sinteza amoniacului.

Lamonte, R. R. și Lederman, P. B., Brit. Chem. Ing., Proc. Tech., **17**, ian. 1972, p. 34—37.

Pierderea de presiune prin frecare la curgerea unor amestecuri lichid/gaz în conducte orizontale. Principial, descrierea scăderii de presiune prin frecare la curgerea de două faze poate fi efectuată pe cale: a) analitică, prin relații diferențiale, b) prin analiză diferențială. Aceste căi pot fi corelate cu: 1) diferențierea după diferite forme de curgere ondulatorie, inelară etc.; 2) diferențiere după diferite stări de curgere; lichid laminar/gaz laminar, lichid laminar/gaz turbulent, lichid turbulent/gaz laminar, lichid turbulent/gaz turbulent; 3) diferențierea după repartiția fazelor; viteza medie a gazului, respectiv vaporilor $\approx$ viteza medie a lichidului; viteza medie a gazului vaporilor $\geqslant$ viteza medie a lichidului; 4) reprezentări modelare legate de a) sau b) și 1), 2) sau 3). Pentru cazul $Vg \approx V_l$, în domeniul presiunilor ridicate și un conținut scăzut de gaz, este adecvată relația de calcul a lui Bankoff pentru conținutul de lichid și scăderea de presiune prin frecare la curgerea amestecurilor lichid/gaz. Pentru cazul $Vg \geqslant V_l$, unde scăderea de presiune prin frecare este puternic influențată de schimbul de impuls dintre gaze, conținutul de lichid și scăderea de presiune prin frecare pot fi calculate prin intermediul unui parametru de curgere în două faze, care ține seamă de influența schimbului de impuls dintre faze asupra scăderii de presiune.

Chawea, J. M., Chem. — Ing.— Tech., **44**, nr. 1+2, ian. 1972, p. 58—63.

Comportarea particulelor care accelerează în fluide. Se prezintă o metodă care poate fi aplicată la determinarea accelerațiilor, vitezelor și distanțelor străbătute de particule în lichide. Ea se bazează pe folosirea a patru numere Reynolds diferite pentru a descrie mișcarea particulelor care rezultă din aplicarea unei forțe constante. Aceste numere Reynolds se găsesc între zero și $2 \cdot 10^5$. Metoda este valabilă în cazul particulelor de orice formă sau densitate. Articolul conține ca anexă exemple numerice, rezolvate cu ajutorul metodei prezentate.

Holland-Batt, A. B., Trans. Instn. Chem. Engrs., **50**, nr. 1, ian. 1972, p. 12—20.

Activitatea catalitică și performanța de stabilitate a unor reactoare cu pat fix limitat. A fost studiată influența activității catalitice asupra performanței de stabilitate a unor reactoare cu pat fix limitat, prezentîndu-se calcule pentru condiții de lucru stabile pentru un pat de catalizator cu nivele variate de activitate catalitică. S-a constatat că condițiile pentru operații stabile sînt dependente de activitatea catalizatorului folosit și că pentru aceleași condiții, descreșterea activității este compensată de creșterea temperaturii interne. S-au determinat profilele de activitate optime în reactoare cu stabilitate limitată.

Williams, K. F. și Matthews, J. C., Ing. Eng. Chem. Process Des, Develop., **10**, nr. 4, oct. 1970, p. 483—489.

CHIMIE ANORGANICĂ

Sinteza și proprietățile tetranitroaluminatului de nitril. Prin reacția dintre bromura de aluminiu și pentoxidul de azot pur (lipsit de urme de HNO_3 și N_2O_4), efectuată la temperatura de —78°C, s-a sintetizat un compus nou, tetranitroaluminatul de nitril:

$$4N_2O_5 + AlBr_3 = NO_2[Al(NO_3)_4] + 3NO_2Br.$$

Compusul obținut se topește cu descompunere la temperaturi de 85—98°C și se descompune total, cu efect endotermic, la 107—135°C. Au fost cercetate spectrele în infraroșu și termogramele noului compus.

Sirokova, G. N. și Rosolovski, V. I., J. Neorg. Him., **16**, nr. 12, dec. 1971, p. 3 206—3 210.

INDUSTRIA ANORGANICĂ

Folosirea oxigenului pentru arderea sulfului în procesul de obținere a SO_2 lichid. Se prezintă o nouă tehnologie originală de obținere a bioxidului de sulf lichid, bazată pe arderea sulfului în oxigen, într-un cuptor de construcție specială.
Utilajul constă în esență din: o cameră de combustie, cu încălzire electrică, un absorber de SO_3, un compresor și un răcitor pentru condensare. Arderea sulfului se face la temperaturi cuprinse între 630 și 880°C. Absorbția SO_3 se face în acidul sulfuric 98%, obținîndu-se după absorbție SO_2 de puritate ridicată. Se dau: schema de ansamblu a instalației și schema cuptorului de ardere a sulfului.

Banczyk, L., Weselowski, J. și Grobelny, A., Przem. Chem., **50**, nr. 12, dec. 1972, p. 818—821.

METALE NEFEROASE ȘI RARE

Experimentări industriale privind folosirea criolitei granulate. În vederea reducerii pierderilor de fluor care au loc în timpul procesului de electroliză a aluminiului, s-au efectuat, la scară industrială, încercări de alimentare a celulelor de electroliză cu criolită granulată prin presare. Pentru mărirea rezistenței mecanice a brichetelor, în acestea s-a adăugat rumeguș de lemn (0,5—5% în greutate). Consumul mediu de criolită realizat pe tona de aluminiu a scăzut la 8,1 kg/t în celulele experimentale, față de 9,5 kg/t, cît era în celulele care funcționau în regim obișnuit, cu adaos de criolită pulverulentă. În același timp, consumul de AlF_3 s-a redus, de asemenea, în medie cu 1,5 kg/t Al. Consumul însumat de fluor a fost cu 0,36 kg/t mai mic în seria experimentală de celule, ceea ce reprezintă o reducere cu circa 7% a consumului total de fluor.

Anufrieva, N. I., Olențevici, N. A. și Başkatova, A. S., Țvet. Metalli, **45**, nr. 1, ian. 1972, p. 50—53.

Reacțiile intermediare în timpul sinterizării șarjelor aluminoase. S-au cercetat cauzele unor anomalii care au loc în timpul proceselor de sinterizare a șarjelor formate din materii prime aluminoase (bauxite silicioase, nefeline ș.a.) cu calcar și sodă. Studiul procesului de decarbonatare a șarjelor a dus la stabilirea unor particularități ale reacțiilor de sinterizare. La temperaturi ridicate,

calcarul reacționează cu soda, formînd un carbonat dublu de compoziția $Na_2Ca(CO_3)_3$, care întîi se topește, iar apoi se descompune cu degajare de CO_2 provocînd spumarea șarjei. În cuptoarele rotative de sinterizare a șarjelor aluminoase, înaintea zonei de sinterizare are loc formarea compusului surrit $(2CaO \cdot SiO_2)_2 \cdot CaCO_3$. După ieșirea sinterului din cuptor, surritul se descompune, nefiind identificat în sinterele finale.

Lughinin, A. N., Lughinina, I. G. și Vorobiev, A. V. Izv. Vîsșih Ucebnii Zavadenii, Țvetnaia Metallurghia, nr. 5, 1971, p. 58–61.

Extracția vanadiului tetravalent cu acid di-2-etilhexilfosforic. S-a studiat extracția vanadiului din soluții tehnologice cu acid di-2-etilhexilfosforic, în intervalul valorilor $pH = 0,5—3,15$. S-a stabilit că extracția este cu atît mai ridicată cu cît sînt mai ridicate valorile pH-ului soluțiilor inițiale și cu cît este mai mare concentrația acidului di-2-etilhexilfosforic. Extracția are loc pe baza mecanismului de schimb cationic. În funcție de condițiile de lucru, se pot extrage următorii ioni ai vanadiului: $VO(OH)^+$ sau VO^{2+}. Condițiile optime ale procesului de extracție sînt: concentrația acidului NH_2SO_3; raportul între faza organică și faza apoasă 4:1; trei extracții succesive.

Denisovo, L. V. și Sorokin, I.P., Izv. Vîsșih Ucebnii Zavadenii Țvetnaia Metallurghia, nr. 5, 1971, p. 98–102.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTOARE

Obținerea arseniului de înaltă puritate pornind de la triclorura de arsen. A fost pusă la punct o nouă tehnologie de obținere a arseniului de înaltă puritate pe bază de $AsCl_3$. Principalele etape ale procesului sînt: obținerea triclorurii de titan; purificarea avansată a $TiCl_3$; reducerea $TiCl_3$ cu hidrogen. Se dau schemele aparaturii pentru toate etapele de lucru arătate. Arseniul metalic se redistilă în curent de hidrogen, într-un cuptor de zonare cu trei zone, cu următoarele temperaturi ale zonelor: 580—610°C; 800—850°C; 400—450°C. Aplicînd schema de lucru propusă, se obține arsen metalic, cu caracteristici corespunzătoare pentru tehnica semiconductoarelor, conținuturile tuturor impurităților fiind de ordinul $1 \cdot 10^{-5}—1 \cdot 10^{-6}$.

Ghirenko, A. S., Kalașnik, O. N., Kiricenko, V. A., Skakovski, I. I. și Turovski, A. M., Țvet. Metalli, **45**, nr. 1, ian. 1972, p. 57–60.

Studiul interacțiunilor în sistemul Ag — Sb — Se. S-a cercetat sistemul ternar Ag — Sb — Se în vederea stabilirii domeniului de cristalizare al compusului $AgSbSe_2$, care prezintă caracteristici de semiconductor și o structură a rețelei cristaline de tipul NaCl. Folosind drept metode de cercetare analiza termodiferențială, roentgenografică și studiul microdurităților, s-au studiat secțiunile $Ag_{0,5}Se_{0,5}—Sb_{0,5}Se_{05}$; $Ag_{0,5}Sb_{0,5}—Se$ și $Ag_{0,5}—Se_{0,5}$ din sistemul arătat. Pe baza datelor obținute s-a trasat în diagrama sistemului Ag — Sb — Se curba liquidus care delimitează domeniul de cristalizare al compusului $AgSbSe_2$.

Tarasevici, S. A., Kovaleva, I. S., Medredeva, Z. S. și Antonova, L. I., J. Neorg. Him., **16**, nr. 12, dec. 1971, p. 3 341–3 346.

CHIMIE ORGANICĂ

Reacția sărurilor acizilor dialchiltio-(ditio)$_6$-fosforici cu etilenclorhidrină. S-a studiat reacția sărurilor acizilor 0,0-dialchiltio-(ditio)fosforici cu etilenclorhidrina.
În urma reacțiilor de alchilare și disproporționare consecutive se formează 0,0-dialchil-S-(2-oxietil) tiofosfați, 0, S-dialchil-S-(2-oxietil)-ditiofosfați, 0, S-dialchil-S-(2-alcoxietil)ditiofosfați și sarea de amoniu a acidului 0,0-dialchilfosforic.
Se dau constantele produselor obținute în urma alchilării 0,0-dialchiltiofosfaților de amoniu și randamentele (4,2—21,3%).
Spre deosebire de 0,0-dialchilitiofosfații de amoniu, 0,0-dialchilditiofosfații se alchilează în mediu de benzen la 80°C cu formare de 0,0 dialchil-S-(2-oxietil) ditiofosfați, cu randamente de 60%. Se formează în cantitate mică, ca impuritate, 0,0-dialchil-S-(2-alcoxietil)ditiofosfați.
Se dau constantele acestor produse.

Iţkova, A. L., Zaks, P. G. și Mandelbaum, I. A. J. Obș. Him., **41**, nr. 12, dec. 1971, p. 2 618–2 622.

Oxidarea electrochimică a glucozei. A fost pus la punct, la scară de laborator, un nou procedeu de obținere a gluconatului de sodiu, produs a cărui sferă de utilizare s-a extins în ultimii ani. Procedeul se bazează pe oxidarea electrolitică a soluțiilor de glucoză în care se adaugă carbonat sau hidroxid de sodiu și bromură de sodiu. Procesul decurge în condiții optime la temperaturi de 25—28°C, la pH minimum 6 și la o densitate de curent de minimum 2,4 A/dm^2. Electrozii s-au confecționat din grafit. S-au obținut randamente de curent de peste 90%, la un consum de energie de 1,4 kWh/kg produs finit.

Mezynski, L. și Pawelczak, M., Przem. Chem., **51**, nr. 1, ian. 1972, p. 28–30.

INDUSTRIA ORGANICĂ

Fabricarea izoprenului. II. Sinteză bazată pe iozobutenă. Izoprenul poate fi obținut pe mai multe căi: din acetilenă și acetonă (SNAM Progetti), din propenă (Goodyear /SD), din izobutenă și formaldehidă (IFB, Bayer și Marathon). În articol sînt descrise aceste diferite posibilități, cu indicarea schemelor de flux tehnologic, randamentele și consumurile specifice. Importanță s-a dat prezentării proceselor de obținere a izoprenului după procedeul IFB din izobutenă pură — așa cum se aplică în U.R.S.S. — sau din fracția C_4 diluată cu izobutenă — așa cum se aplică în Franța.

Reis, T., Chem. Process Eng., **53**, nr. 2, febr. 1972, p. 68–71.

Efectele termice ale reacției de oxidare cu acid azotic a produselor rezultate în urma oxidării cu aer a ciclohexanului. Obținerea acidului adipic se bazează pe reacția de oxidare cu acid azotic a ciclohexanului, ciclohexanonei și a altor produse de oxidare a ciclohexanului. Se dau stadiile reacției de obținere a acidului adipic pornind de la ciclohexanol, cu formare intermediară de: ciclohexanonă, 2-nitrociclohexanonă-1, 2-nitro-2-nitrozociclohexanonă-1, acid carboxinitric. Ca produse secundare se obțin acizii: glutamic, malic etc., precum și CO_2.
Se dau valorile calculate ale căldurilor de ardere și de formare pentru materiile prime și produsele de reacție, precum și rezultatele determinării efectelor termice prin analiză termică diferențială.
Valorile efectelor termice ale reacției, calculate, concordă satisfăcător cu valorile găsite experimental. Efectele termice ale reacției de oxidare a ciclohexanolului, ciclohexanonei și a amestecului produselor de oxidare a ciclohexanului (după îndepărtarea ciclohexanului nereacționat) sînt, respectiv, egale cu: 2020—2400, 1740 și 1500—1630 kcal/kg. Rezultatele obținute pot fi utilizate la calculul tehnologic al procesului de obținere a acidului adipic.

Veselciakova, T. L., Preobrasenskii, V. A. și Cesnokova, R. V., Him. Promîșl., nr. 12, dec. 1971, p. 893–895.

Sinteza piridinei și β-picolinei din acetaldehidă, formaldehidă și amoniac. Sînt prezentate rezultatele obținute la sinteza piridinei și β-picolinei din acetaldehidă, formaldehidă și amoniac în strat fluidizat de catalizator de silicat de aluminiu.
Se studiază dependența randamentului produselor de reacție de temperatură și de viteza de alimentare a aldehidelor la un raport molar acetaldehidă: formaldehidă: amoniac = 1:1,25:1,75, precum și dependența randamentului de raportul molar formaldehidă: acetaldehidă (raport molar acetaldehidă: amoniac = 1:1,75) și de raportul molar amoniac: acetaldehidă.
Pe baza rezultatelor obținute se dau condițiile optime de sinteză: temperatură 400—425°C, raport molar $CH_3CHO : CH_2O : NH_3 = 1:1,25:1,75$ pînă la $1:1,4:2,0$, viteza de alimentare a aldehidelor 0,7—0,9 g/g catalizator·h.
În aceste condiții, randamentul în piridină și β-picolină reprezintă 35—38% și, respectiv, 26—28%, în catalizat α- și γ-picolina fiind absente.
Se descrie schema tehnologică de principiu a unei instalații pentru obținerea piridinei și β-picolinei.

Ivanovskii, A. P., Șihanov, V. A., Kutin, A. M. și Korșunov, M. A., Him. Promîșl., nr. 1, ian. 1972, p. 26–28.

Obținerea durenului prin alchilarea hidrocarburilor aromatice individuale cu alcool metilic. Materia primă pentru obținerea poliamidelor avînd termorezistență, elasticitate și stabilitate este anhidrida acidului piromelitic care se obține prin oxidarea 1,2,4,5-tetrametilbenzenului.
În lucrare sînt prezentate rezultatele alchilării separate a

hidrocarburilor aromatice: *o*-, *m*- şi *p*-xilen, pseudocumen şi mesitilen cu alcool metilic, pe catalizator de silicat de aluminiu. Se descrie modul de lucru şi aparatura folosită. În cazul alchilării *m*-xilenului se arată dependenţa randamentului produselor de reacţie de temperatură (400—500°C), de raportul în greutate *m*-xilen : metanol (1 : 1—3 : 1).
Rezultatele obţinute la alchilarea hidrocarburilor aromatice. C_8 — C_9 cu alcool metilic în condiţii optime arată că se obţine randament maxim în duren (38,8%) utilizînd pseudocumen. Se dă compoziţia produselor lichide rezultate în urma alchilării pseudocumenului. Experienţele s-au efectuat în intervalul de temperatură 300—475°C, cu o viteză de alimentare 0,25 h^{-1} şi raport molar pseudocumen : metanol = 1 : 1,5.
În timpul alchilării au loc reacţii de metilare, izomerizare şi disproporţionare.

Indiukov, N. M., Gasanova, R. I. şi Gasanbekova, A. R., Him. Promîşl., nr. 1, ian. 1972, p. 30—31.

COLORANŢI

Ftalocianine şi compuşi înrudiţi. IX. Sinteza şi spectrele electronice de absorbţie a tetra-4-*terţ*-butilftalocianinelor. S-au sintetizat tetra-4-*terţ*-butilftalocianina şi complecşi ai acesteia cu metale (Mg, Zn, Al, Ni, Pd, Cu) cu randamente cuprinse între 20 şi 57,5%, prin reacţia anhidridei, imidei sau dinitrilului acidului 4-*terţ*-butilftalic cu metalele sau sărurile acestora, în prezenţă de uree şi cantităţi catalitice de molibdat de amoniu, cu purificare prin cromatografiere pe oxid de aluminiu. Se dau maximele benzilor de absorbţie ale spectrelor electronice ale soluţiilor acestor substanţe şi spectrul de absorbţie a tetra-4-*terţ*-butilftalocianinei şi al complexului acestuia cu Cu în *n*-heptan. Spectrele electronice ale soluţiilor complecşilor studiaţi în dizolvanţi organici sînt apropiate de spectrele ftalocianinelor nesubstituite, solubilitatea lor ridicată în dizolvanţi organici permiţînd cercetarea spectrului în regiunea U.V.

Mihalenko, S. A., Barkanova, S. V., Lebedev, O. L. şi Lochianţev, E. A., J. Obş. Him., **41**, nr. 12, dec. 1971, p. 2735—2739.

Sinteza şi proprietăţile unor coloranţi 1,3,5-triazinici, derivaţi ai 1,4-diaminoantrachinonei. Pornind de la derivaţii acidului 1-amino-4-(3' sau 4'-aminoanil)-antrachinon-2-sulfonic s-au sintetizat 11 noi coloranţi albaştri antrachinonici, derivaţi ai 1,3,5-triazinei. Noile substanţe colorante posedă, în băi slab acide, o bună capacitate de colorare pentru fibrele proteice şi poliamidice, cărora le imprimă culori vii şi cu o mare stabilitate, în special la acţiunea luminii. Coloranţii obţinuţi nu sînt indicaţi pentru fibre celulozice. Se dau formulele compuşilor sintetizaţi şi metodele de lucru utilizate pentru sinteză.

Kraska, J. şi Wojtkiewicz, W., Przem. Chem., **51**, nr. 1, ian. 1972, p. 35—39.

LACURI ŞI VOPSELE

Bioxid de crom—preparare şi dependenţa unor proprietăţi, în special a celor magnetice, de mărimea particulelor. După o scurtă prezentare a dezvoltării economice a înregistrărilor magnetice cu γ — Fe_2O_3 ca suport de impuls, şi o comparare a acestor proprietăţi magnetice cu cele manifestate de CrO_2, se arată cele mai importante posibilităţi de obţinere pentru CrO_2 (descompunere termică de CrO_2Cl_2, descompunere termică de CrO_3 pur, descompunere termică de acid cromic în prezenţă de modificaţii, proprii sau străine, care influenţează mărimea particulelor), precum şi unele din proprietăţile fizice ale acestui compus. În continuare, se discută în ce măsură forţa coercitivă şi distanţa tensiunii de zgomot depind de mărimea particulelor de pigment. S-a observat că nu numai proprietăţile magnetice, ci şi cele catalitice şi chimice ale bioxidului de crom depind de dimensiunile particulelor. S-a constatat, de asemenea, că la oxidarea cu aer a bioxidului de sulf şi acidului clorhidric, folosind CrO_2 drept catalizator de oxidare, activitatea catalitică a acestuia creşte cu micşorarea mărimii particulelor, depăşind uneori cea a catalizatorilor de oxidare utilizaţi în tehnică.

Hund, F., Farbe Lack, **78**, nr. 1, ian. 1972, p. 11—16.

Dependenţa concentraţiei critice pigment-volum. 2. Determinarea comportării la umectare a lianţilor şi a umectabilităţii pigmenţilor. Au fost efectuate cercetări pe trei firnisuri de ofset comerciale, care prin compoziţia lor au o comportare la umectare a pigmenţilor foarte diferită. De asemenea s-au folosit pigmenţi de constituţie chimică diferită. Pe baza rezultatelor obţinute s-a stabilit o metodă care permite determinarea acţiunii de umectare a lianţilor pe suprafeţe de pigmenţi, umectabilitatea pigmenţilor, precum şi acţiunea unor agenţi activi de suprafaţă drept auxiliari de umectare pentru pigmenţi.
Se discută condiţiile de aplicare a metodei testate.

Herbat, W. şi Merkle, K., Farbe Lack, **78**, nr. 1, ian. 1972, p. 25—34.

CHIMIE ANALITICĂ

Metodă pentru analiza diferenţială a amestecurilor de eteri fenolici şi eteri ai acizilor monocarboxilici în medii neapoase. O deosebită importanţă practică şi teoretică prezintă metodele de analiză diferenţială a amestecurilor de eteri fenolici şi eteri ai acizilor monocarboxilici cu două sau trei componente. S-au studiat următorii eteri ai fenolului: guajacol, eterul monometilic al resorcinei, eterul 1,3-dimetilic al pirogalolului, eterii acizilor monocarboxilici: eterul metilic şi fenilic al acidului salicilic, eterul propilic al acidului galic, eterul metilic al acidului 2,3-hidroxinaftoic, eterul etilic al acidului *p*-acetilaminobenzentiosulfonic etc. Se dau curbele potenţiometrice de titrare a eterilor fenolici şi a acizilor monocarboxilici, a amestecurilor de eteri fenolici şi acizi monocarboxilici cu două şi trei componente, precum şi a produselor de hidroliză a amestecului de eteri ai acizilor aromatici şi alifatici cu două componente. La introducerea în moleculele eterilor a grupărilor hidroxilice sau carboxilice, amestecurilor de eteri se titrează ca şi amestecurile de acizi în mediu de acetonă cu soluţie 0,1 N benzen-metanolică de $(C_4H_5)_4NOH$. În cazul absenţei în moleculele eterilor a grupărilor hidroxilice sau carboxilice, amestecurile de eteri se hidrolizează cu o soluţie alcoolică de 20% KOH şi se titrează potenţiometric în mediu de izopropanol-etanol (4:1) cu soluţie alcoolică de KOH 0,1 N.

Kreşkov, A. P., Kazarian, N. A. şi Sulunova, K. N., J. Anal. Him., **27**, nr. 1, ian. 1972, p. 169—172.

Metodă chimico-spectrografică de determinare a impurităţilor în antimoniul de înaltă puritate. Se propune o metodă de analiză chimico-spectrală a antimoniului metalic, bazată pe separarea acestuia sub formă de $SbCl_3$, prin reacţia pulberii de antimoniu cu acid clorhidric gazos, la 300°C.
Se descrie modul de lucru şi aparatura de clorurare folosită. Impurităţile s-au absorbit pe praf de cărbune pur, care s-a analizat prin spectrul de excitaţie într-un arc de curent continuu. Conţinutul de impurităţi (Ag, Al, Bi, Cd, Cr, Cu, Mg, Te etc.) s-a determinat cu ajutorul unei curbe de calibrare. Se dau condiţiile excitării şi fotografierii spectrelor, benzile analitice şi sensibilitatea determinării impurităţilor (n. $10^{-5}\% - n \cdot 10^{-7}\%$).
Metoda se exemplifică prin rezultatele analizei a trei probe de antimoniu metalic, analizate comparativ prin diferite metode (chimico-spectrografic bazată pe clorurarea Sb metalic cu acid clorhidric, direct spectrografic, chimico-spectrografic bazată pe distilarea $SbCl_3$ din soluţie, precum şi prin spectrometrie de masă).

Brodskaia, B. D., Notkina, M. A. şi Menşova, N. P. J. Anal. Him., **27**, nr. 1, ian. 1972, p. 151—154.

Determinarea polarografică a aldehidei 2,2-dimetil-β-hidroxipropionice impurificate cu aldehidă izobutirică. Aldehida 2,2-dimetil-β-hidroxipropionică, obţinută prin condensarea aldehidei izobutirice cu formaldehida, este unul din intermediarii la fabricarea pantotenatului de calciu. S-a verificat posibilitatea determinării cantitative a aldehidelor izobutirice şi 2,2-dimetil-β-hidroxipropionice în amestec, prin polarografie. S-a studiat comportarea polarografică a acestor aldehide şi a fenilhidrazonelor lor în soluţii apoase şi în soluţii apoase de etanol şi dimetilformamidă.
Se dau curbele polarografice corespunzătoare şi rezultatele statistice ale prelucrării datelor obţinute la determinarea polarografică a conţinutului procentual de aldehidă izobutirică. Eroarea relativă a determinărilor nu depăşeşte $\pm$ 8%.
Determinările s-au făcut pe un polarograf PA-3.

Tihomirova, G. P. şi Belous, G. G., J. Anal. Him., **27**, nr. 1, ian. 1972, p. 173—177.

Determinarea bismutului în plumb prin titrare complexometrică cu indicare voltametrică. Titrarea complexometrică cu indicare voltametrică permite determinarea cu o mare precizie a bismutului în plumb şi în aliajele sale. Drept reactiv de complexare se utilizează Titriplex III. În cazul plumbului moale sau a plumbului afînat, determinarea se poate efectua direct în soluţia rezultată din dizolvarea probei. În cazul aliajelor plumbului, este necesară o separare prealabilă a bismutului. Se descrie metoda de lucru, caracterizată printr-o mare sensibilitate (pînă la 0,5 p.p.m. Pb).

Kraft, G. şi Dosch, H., Erzmetall, **25**, nr. 1, ian. 1972, p. 26–31.

Dificultăţile studiului pieţii pentru sectorul chimic pe exemplul anhidridei maleice. Numai informaţii sigure şi analize exacte pot conduce astăzi, şi în industria chimică şi procedee industriale, la strategii favorabile pentru marketing. Ca atare a devenit o necesitate impetuoasă pentru toate întreprinderile cercetarea cerinţelor pieţii cu ajutorul unor procedee economice sistematice.
Greutăţile ivite la prognoze sînt discutate pentru cazul anhidridei maleice şi al materiilor prime ale acestui produs: benzen sau fracţiunile C_3. Întrucît condiţiile economice şi tehnologia sînt foarte diferite în diverse ţări, trebuie să se ţină seama de ele la elaborarea prognozelor pieţii.
Lucrarea conţine numeroase date de capacităţi de producţie şi consumuri în diferite ţări din 1965 pînă, practic, în prezent, cum şi prevederi, de obicei pentru 1975. În final se discută multiplele utilizări ale anhidridei maleice.

Haase, H., Chem. – Ing. – Tech., **44**, nr. 1+2, ian. 1972, p. 80–86.

Utilizarea bilanţurilor din procesele industriale de producţie drept bază pentru intensificarea producţiei. Pe baza unor exemple din producţia industrială curentă se descrie un procedeu de întocmire al bilanţurilor de materiale şi de energie, în care se reduc la minimum erorile, frecvente în astfel de calcule. Se indică formulele necesare pentru stabilirea erorilor din bilanţuri, ţinînd cont de erorile aparatelor şi de cele datorate metodelor analitice de calcul. Se arată şi se exemplifică modul în care rezultatele din bilanţuri pot fi folosite pentru intensificarea proceselor de producţie în unitatea respectivă.

Stajszczyk, M. şi Grabiec-Koska, W., Przem. Chem., **50**, nr. 12, dec. 1971, p. 795–798.

Rolul cercetării inginereşti în dezvoltarea efectivă a proceselor şi a „ingineering"-ului proiectării instalaţiilor. La dezvoltarea unui nou proces se pot deosebi trei etape importante: activitatea de explorare, etapa staţiei-pilot şi proiectarea şi „ingineering-ul" procesului. Între aceste etape trebuie să existe comunicare neconstrînsă. În lucrare este analizată natura problemelor care trebuie rezolvate în acest sens, cum şi modul eficace de comunicare. Pe baza cîtorva exemple ilustrative, luate din practică — ca punerea la punct al unui catalizator cu cupru pentru oxiclorurarea (HCl şi aer) a etenei la dicloretan — se arată în ce măsură grupuri de specialişti antrenaţi la timp oportun pot contribui la creşterea eficacităţii dezvoltării şi „ingineering"-ului unui proces.

Zuiderweg, F. Y., Chem. Ing., nr. 256, dec. 1971, p. 419–422.

APE REZIDUALE. POLUARE

Cercetarea reducerii catalitice cu amoniac a oxizilor de azot reziduali. Se prezintă rezultatele cercetărilor efectuate la scară pilot şi semiindustrială privind reducerea cu amoniac gazos a oxizilor de azot reziduali din industria acidului azotic. Procesul s-a efectuat la o presiune de 1,1—2,5 atm, la un raport molar între oxizii de azot iniţiali şi amoniac de 1:2 şi la temperatură (în stratul de catalizator cu 0,2% Pt pe suport de Al_2O_3) de 240—260°C. Pentru cercetări s-au folosit gaze reziduale industriale cu un conţinut de 0,2—0,6% oxizi de azot. După trecerea prin stratul de catalizator, conţinutul de oxizi de azot din gazele reziduale s-a redus pînă la 100—200 p.p.m.

Gaiewski, A., Kupiec, St. şi Zygadlo, J., Przem. Chem., **51**, nr. 1, ian. 1972, p. 44–46.

Utilizarea detergenţilor pentru accelerarea floculării particulelor din soluţiile folosite pentru purificarea gazelor de la electroliza aluminiului. Absorbţia gazelor reziduale fluorurate de la electroliza aluminiului se face în soluţii de hidroxid de sodiu. În mod obişnuit, viteza de sedimentare a particulelor prezente în soluţia de absorbţie este de 0,3—0,4 m/h. S-a stabilit experimental că adăugarea în soluţia de NaOH a unor substanţe superficial active, în cantităţi de 35—40 g/l, măreşte viteza de sedimentare a suspensiilor solide de 2,5—3 ori.

Kuzmin, N. P. şi Tokarev, G. V., Tvet. Metalli, **45**, nr. 1, ian. 1972, p. 53–54.

Eficacitatea folosirii dietanolaminei la purificarea gazelor de bioxidul de carbon. S-a studiat experimental influenţa principalilor parametrii ai procesului de regenerare a soluţiilor de monoetanolamină şi dietanolamină asupra pierderii de căldură la purificarea gazelor de bioxidul de carbon. Experienţele s-au efectuat cu concentraţii de etanolamine (EA) de 1—2,5 mol/l şi cu un grad de carbonatare a soluţiei saturate de 0,35—0,40 moli CO_4/mol EA la o temperatură de regenerare de 120°C. Pierderea de căldură s-a apreciat prin diferenţa de temperatură dintre izolaţie şi mediul înconjurător. S-a constatat că pierderea de căldură la regenerarea soluţiei de dietanolamină reprezintă 50—70% din pierderea de căldură în cazul regenerării soluţiei de monoetanolamină. Astfel, la purificarea gazelor de CO_2, folosirea dietanolaminei în locul monoetanolaminei permite creşterea însemnată a economicităţii procesului.

Kliamer, S. D., Leites, I. L., Murzin, V. I., Rosin, I. A. şi Bril, J. A., Him. Promişl., nr. 1, ian. 1972, p. 41–42.

DIVERSE

Producerea industrială a emulsiilor cosmetice. Multitudinea de produse cosmetice emulsionate necesită o varietate de reţete şi moduri de preparare.
În articol se face o descriere a trei grupuri de emulsii, arătîndu-se apoi cele trei operaţii principale din producţie: emulsionarea, omogenizarea şi egalizarea. În continuare se discută unele considerente importante pentru o fabricaţie bună: domeniul *p*H-ului, alegerea energiei, pregătirea materiilor grase, calitatea apei, tipul instalaţiilor de emulsionare şi amestecare, alegerea recipientelor de stocare pentru emulsii. În final se face o scurtă descriere a fabricaţiei.

Lerch, G., Seifen – Öle – Fette – Wachse, **98**, nr. 1, ian – 1972, p. 11–14.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — Bucureşti din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Redacţia: Bucureşti, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16 cont 640—301—14, Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar pe anul 1972 conform aprobării D.P.D.P. nr. 10/9416/1971

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Intex 4 3404

Ministerul Industriei Chimice

PETROM

PUTEȚI OBȚINE PRIN INTERMEDIUL PETROM:

- Instalații chimice și rafinării.
- Licențe privind invenții și Know-how.
- Studii de fezabilitate, de amplasament și profil pentru rafinării de petrol, uzine și instalații chimice.
- Cercetări tehnologice și soluționări tehnice în institute specializate în domeniul prelucrării țițeiului și a industriei chimice.
- Proiecte tehnologice, tehnice, de construcții și montaj.
- Extinderi și modernizări de rafinării și uzine chimice existente.
- Utilaje, echipamente și materiale.
- Asistența tehnică pentru montaj și punerea în funcțiune a instalațiilor.
- Instruirea personalului clientului, tehnic și de operare.
- Orice lucrări de inginerie chimică.

PETROM

INTREPRINDERE de STAT
pentru
COMERT EXTERIOR

PETROM * BUCURESTI - ROMANIA * PETROM

Bd. N. Bălcescu nr. 22 ✦ Telefon: 15.69.64. ✦ Telex: 011374 ✦ Adresa telegrafică: PETROM — București

Institutul posedă o largă experienţă în domeniile menţionate; pe baza studiilor întreprinse şi a proceselor elaborate au fost realizate numeroase fabricaţii industriale.

Exportator: Întreprinderea de stat pentru comerţ exterior PETROM B-dul Ana Ipătescu, 51, Sector 1, Bucureşti Telefon: 1[illegible].69

INSTITUTUL CENTRAL DE CERCETĂRI CHIMICE

INSTITUTUL PENTRU CHIMIZAREA GAZULUI NATURAL

CHIMIGAZ

Mediaş – Jud. Sibiu – Str. Carpaţi nr. 8, telefon 1601, 1602, 1535

OFERĂ SERVICII, LICENŢE KNOW—HOW, ÎN URMĂTOARELE DOMENII:

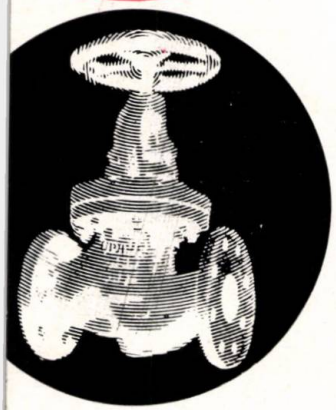
- **chimizarea primară a gazului natural (gaz de sinteză, negru de fum, sinteza metanolului, oxidarea metanolului, obţinerea gazului protector pentru industria metalurgică etc.);**
- **derivaţi cloruraţi, fluoruraţi şi florocloruraţi ai hidrocarburilor inferioare;**
- **oxidarea şi amonoliza hidrocarburilor inferioare, prelucrarea chimică a produşilor rezultaţi;**
- **amine alifatice inferioare, ciclice saturate, aminoalcooli şi produşi de prelucrare chimică a acestora;**
- **acid cianhidric, nitrili inferiori saturaţi şi nesaturaţi, cianuri şi sinteze pe bază de ion cian;**
- **sinteze de baze piridinice, (alfa, beta, gama picoline, piridină metil, etil piridină, vinil piridină, lutidine, etc.);**
- **monomeri acrilici şi metacrilici, polimeri şi copolimeri acrilici şi metacrilici, monomeri polifuncţionali pentru procese de reticulare;**
- **derivaţi cu sulf ai hidrocarburilor inferioare;**
- **studii de procese catalitice şi catalizatori legate de procesele elaborate;**
- **studii de inginerie chimică legate de procesele elaborate şi la cerere;**
- **studii în instalaţii pilot bine dotate;**
- **studii analitice, de structuri şi de proprietăţi prin metode de spectroscopie, spectrometrie de masă, microscopie electronică, analize elementare, cromatografie, analize termice combinate cu cromatografie, suprafeţe specifice, porozitate, conductibilitate şi susceptibilitate electrică, determinări de proprietăţi fizico-mecanice şi termodinamice etc. legate de procesele studiate şi la cerere.**

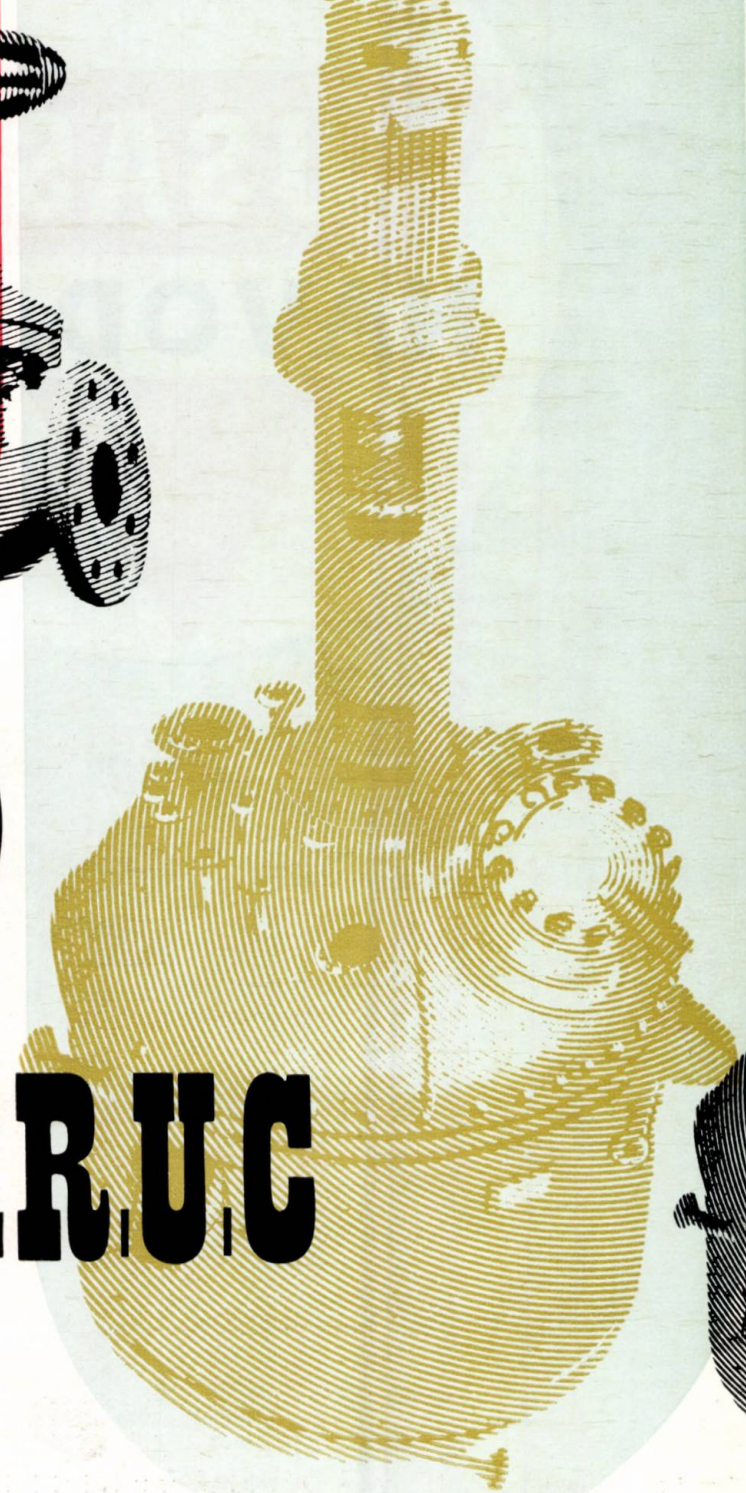
UZINA DE PROTOTIPURI ȘI REPARAȚII DE UTILAJ CHIMIC

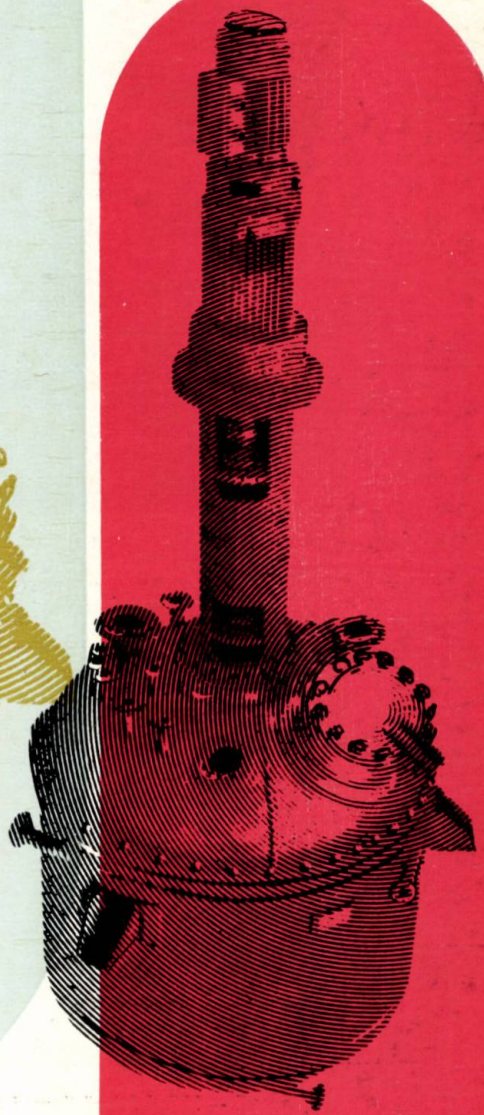
PRODUCE:

- Utilaje chimice — prototipuri, unicate și piese de schimb pentru tot felul de recipiente cu și fără presiune din oțel carbon, plumbuite omogen sau căptușite cu tablă de plumb, cauciucate sau ebonitate sau cu protecție anticorosivă din poliesteri armați cu fibră de sticlă, din oțel inoxidabil și anticorosiv de tipul Cr.Ni 18/8 și Cr.Ni.Mo 18/8/2, din oțel refractar sau din aluminiu și aliajele sale.
- Armături industriale din oțel inoxidabil și anticorosiv, robineți din plumb și oale de condens termodinamice.
- Utilaje chimice, recipiente, conducte și armături emailate antiacid.
- Pompe centrifugale rezistente la acizi.
- Utilaje și conducte cauciucate, valțuri și calandri cauciucați, ebonitați, acoperiți cu PVC, sau valțuri din poliesteri pentru industria celulozei și hîrtiei.
- Utilaje și conducte din poliesteri armați cu fibră de sticlă și acoperiri de protecție cu poliesteri.
- Capace presate din oțel carbon și oțel inoxidabil.

Produsele se execută și se livrează conform catalogului.







U.P.R.U.C

FĂGĂRAȘ
ROMÂNIA

STR. ILENI Nr. 1

UZINA DE SUPERFOSFATI SI ACID SULFURIC

USAS

NAVODARI

Produce:

PENTRU INDUSTRIE

Acid sulfuric tehnic
Acid sulfuric fumans (Oleum 20%)
Acid sulfuric reactiv
Nămol selenios
Cenuși de pirită cu 52% Fe
Acid fosforic
Acid fluosilicic
Criolit
Fluorură de sodiu
Fluorură de aluminiu tehnică
Fluorotitanat de potasiu
Bioxid de siliciu coloidal
Bioxid de zirconiu
Utilaj chimic

PENTRU AGRICULTURĂ

Superfosfat concentrat granulat
42—47% P_2O_5
Superfosfat simplu pulbere
18—20% P_2O_5
Superfosfat simplu granulat
18—20% P_2O_5
Superkalin
Fosfokalin
Fluosil
Fosfat furajer

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE — BUCUREȘTI

GRUPUL INDUSTRIAL DE PETROCHIMIE

«BORZEŞTI»

ROMÂNIA

LE GROUPE INDUSTRIEL PÉTROCHIMIQUE DE BORZEŞTI

Municipe Gheorghe Gheorghiu-Dej — Département de Bacău

Telex 021518 — Téléphone 1400; 1401

met à la disposition des firmes intéressée

DES ALKYLAMINES

aux utilisations dans les domaines les plus divers:

- fabrication des insecticides et insectofongicides (Sevin, Vapam, Macarbam, Ziram, Tiram, Monouram, Schradon, Dimetox, Simazin etc.);
- fabrication des solvants (N-méthyl-2-pyrolidone, mono- et diméthylformamide, diméthylacitylamide etc.);
- intermédiaires dans la fabrication des médicaments) Méperidone, analgésiques, fabrication de la cofeine, du chlorure de choline etc.);
- fabrication des detergents anioniques et des échangeurs d'ions;
- agents emulsifiants;
- fabrication des colorants (intermédiaires d'alizarine, acide „Methyl G");
- polymères et catalyseurs de polymérisation, fibres chimiques etc.;
- substances photographiques;
- accélérateurs de vulcanisation de la série des diocarbamates;
- fabrication des sels d'ammonium quaternaires;
- inhibiteurs de corrosion etc.;

LE TRANSPORT S'EFFECTUE TANT PAR LES CITERNES DU VENDEUR QUE PAR LES MOYENS DE TRANSPORT MIS À DISPOSITION PAR L'ACHETEUR

Prière d'adresser les demandes d'offre ainsi que toute demande de renseignement a nos réprésentants pour l'étranger, de:

ROUMANIE: „CHIMIMPORT" — Întreprindere de Stat pentru Comerţul Exterior — Bucureşti — Bd. Republicii, 10 Téléphone: 16.45.80; telex: 184—185

ANGLETERRE: ARCODE Ltd — London E.c. 3 Plantation House-Mincing Lane Téléphone-01-6237074 Télégrammes Tenchim London E.c. 3 Télex-883476

FRANCE: DECOFRA — 22, Rue d'Agnesseau, Paris 8e Télex — 28598 Decochim Téléphone — 2652627-2652720

ITALIE: ROMITAL S.r. 1. — 20032 CORMANO-MILANO Via Dei Giovi, 6 Télex — 31451 Téléphone — 9295221-9295331

R. F. D'ALLEMAGNE: CONTI-CHEMIE — G.m.b.H. Zürich Haus am Opernplatz Frankfurt/Main Télex — 414846 Téléphone — 723454

ainsi qu'a la section économique de l'ambassade de Roumanie en votre pays ou, directement, au Groupe Pétrochimique de Borzeşti, Direction Commerciale.

Destinate piețelor cu
SISTEM METRIC !

Pompe La Bour Eurochem conform DIN 24256

Prin noua serie de pompe Eurochem, British La Bour vine în întîmpinarea cererii din ce în ce mai mari a uzinelor chimice europene.
Pompa Eurochem este o pompă de aspirație cu o singură treaptă, realizată integral în sistem metric, care poate fi livrată atît cu rotor deschis, cît și cu rotor închis. Soluția constructivă, adoptată pentru carcasa spirală, permite înlocuirea tuturor organelor de lucru, fără a deranja legăturile la conducte. Caracteristica primordială a pompelor Eurochem este rezistența lor deosebită la agenții chimici, oferindu-se o gamă extinsă de materiale de construcție. Gama de debite ajunge pînă la 700 m^3/h, la înălțimi de ridicare de 145 m. Pompele sînt proiectate pentru temperaturi de pînă la 300°C și presiuni de pînă la 25 atmosfere.

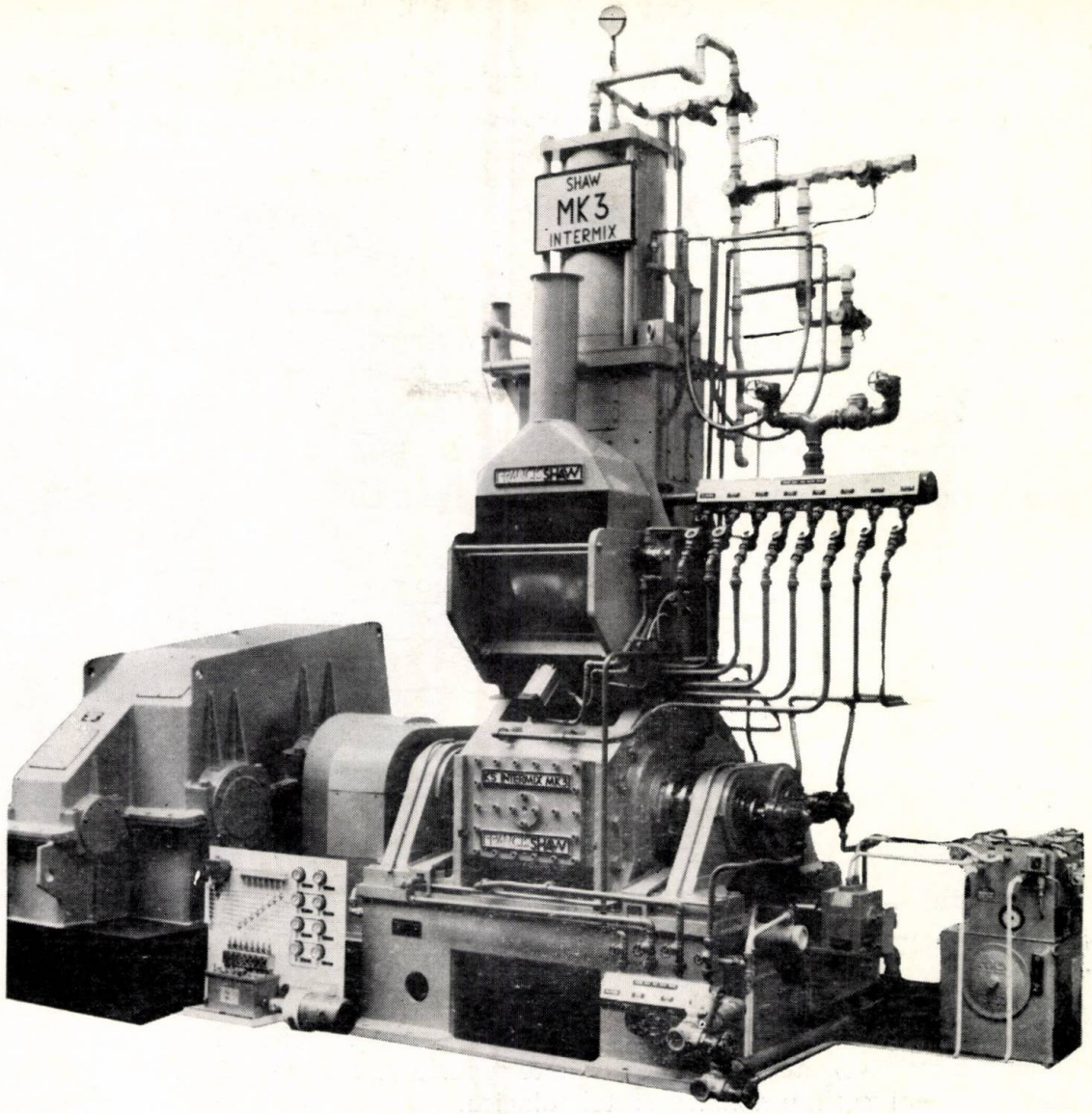
Rugăm solicitați informații suplimentare

La Bour PUMPS

British LaBour Pump Company Limited Denington Estate, Wellingborough, Northants, NN8 2QL England.
Tel: Wellingborough 5080 Telex: 31428 Cables: LaBOUPUMP WBORO

P4240

PUBLICOM



Cel mai nou în seria de malaxoare capsulate de renume mondial INTERMIX MARK 3

Extinsele și modernele laboratoare ale firmei Francis Shaw oferă un nou și perfecționat malaxor capsulat Intermix-Mark 3. Apreciată în toată lumea, moderna concepție de rotor cu contracuplare, conferă utilajului remarcabilul său efect de malaxare. Una din caracteristicile cele mai importante rezidă în eficientul sistem de control al temperaturii, care permite funcționarea la viteze mari, presiuni mari și productivități mari. Suprafețele de lucru, în contact cu masa, sînt cu mult mai mari decît la alte mașini cu aceiași capacitate în șarjă. Toate suprafețele de lucru, ca și pereții laterali, sînt prevăzute cu răcire. Capacitatea utilajului poate varia între 3,0 și 550 l în funcție de mașină.

Gurile de alimentare și de descărcare sînt mai mari decît cele uzuale la mașinile de capacitate similară. Clapeta de evacuare este prevăzută cu o articulație flexibilă, pentru care a fost elaborat un sistem de autocentrare, care asigură o etanșare perfectă. Întreținerea malaxorului Intermix-Mark 3 este mai simplă decît la tipurile furnizate pînă acum. Elementele constructive pot fi demontate și înlocuite cu ușurință, iar piesele de schimb, plăcile de uzură și paletele, placate cu aliaj dur sînt standardizate. Sînt prevăzute dispozitive de siguranță, care îndeplinesc cerințele de bază ale tehnicii securității.

La cerere, firma oferă documentație completă.

Specialiști în tehnologie de prelucrare a cauciucului și a materialelor plastice

UTILAJE INDIVIDUALE, INSTALAȚII COMPLETE ȘI PROIECTE PENTRU INDUSTRIA CAUCIUCULUI ȘI A MATERIALELOR PLASTICE

Îndelungata experiență în proiectarea și fabricarea instalațiilor pentru industria cauciucului și a materialelor plastice ne permite să asigurăm proiectarea și execuția unor instalații complete, inclusiv montajul și punerea lor în funcțiune.
Serviciile firmei Francis Shaw vă stau la dispoziție în orice punct al globului.

FRANCIS SHAW

Oficiul de vînzări: Manchester, England
Telegrame: Calender Manchester; Tel. 061—2231313 (15 linii)
Telex 667057
Birouri în Londra, Birmingham, Canada
Agenții și reprezentanțe în toate țările lumii

PUBLICOM

EXPORTĂM:

Anvelope pentru camioane	Sarcina
11,00 — 20/16 PR — C	3 250 kg
9,00 — 20 R/260 — 508	1 850 kg
8,25 — 20 R/240 — 508	1 500 kg

Anvelope pentru autoturisme

6,50 — 16 C
6,70 — 185 — 15 R
6,00 — 13 R

Produsele noastre sînt de construcție convențională și radială și sînt confecționate din materii prime de calitate superioară corespunzătoare celor mai noi cerințe tehnice și tehnologice.

Parcurs maximal, profil modern, adecvat pentru toate drumurile și condițiile sezoniere, siguranță în frînare, durată mare în exploatare.

chimimport

SOFIA, str. Ştefan Karadji 2
Telefon 88-38-11/15 — Telex — 22521, 22522.
B U L G A R I A

PUBLICOM

Societatea de Chimie LA GRANDE PAROISSE Sediul Social: 8 Rue Cognacq Jay — PARIS 7° Tel. 555.21.24

Societatea de Chimie LA GRANDE PAROISSE, creată în 1919 de către AIR LIQUIDE şi SAINT-GOBAIN pentru producerea de îngrăşăminte azotoase, face parte în prezent din Grupul AIR LIQUIDE.
Activitatea sa industrială şi comercială se exercită în trei domenii:

1. VÎNZAREA DE LICENŢE DE PROCEDEE, ENGINEERING ŞI INSTALAŢII COMPLETE

Bazate pe experienţa obţinută în instalaţiile proprii pentru producerea de îngrăşăminte, GRANDE PAROISSE, vinde licenţe şi instalaţii pentru:

— Fabricarea de acid nitric
— Sinteza amoniacului
— Producţia şi purificarea diverselor gaze de sinteză (hidrogen, CO etc.) pe bază de hidrocarburi.

De asemenea prin procedeele sale sau în colaborare cu alte firme, GRANDE PAROISSE activează şi în următoarele domenii;
— Lupta împotriva poluării industriei, tratamentul tuturor emanaţiilor gazoase (în colaborare cu firma DECATOX G.m.b.H. din Frankfurt/MAIN R.F. a Germaniei);
— Vinde licenţe pentru fabricarea unor produse chimice auxiliare necesare industriei textile şi de papetărie (în cooperare cu SUN Chemical Corp. din New York).

Cîteva referinţe industriale:

— Acid nitric

Firma	Sediul	Capacitatea t/zi HNO_3 100 %	Punerea în funcţiune
POLIMEX	WLOCLAWEK (Polonia)	1800	1970
TECHNOIMPORT	VARNA (Bulgaria)	1100	1970
INDUSTRIALIMPORT	SLOBOZIA (România)	725	1972
GARDILOIRE	DONGES (France)	700	1972
SAPROCHIM/SUNRAY OX	FORT DE FRANCE (Martinique)	80	1972
ROMCHIM	TÎRGU-MUREŞ (România)	725	1973
ROMCHIM	ARAD (România)	725	1973
ROMCHIM	ARAD (România)	725	1974
PETROQUISA	CUBATAO (Brazilia)	220	1973

De 5 ani, 30% din producţia de HNO_3 a noilor uzine instalate folosesc procedeul GRANDE PAROISSE
— Sinteza amoniacului

Firme	Sediul	Capacitatea t/zi	Punerea în funcţiune
SOCIETE DES ENGRAIS DE L'ILE DE FRANCE	GRANDPUITS (Franţa)	1000	1970
TECHMASCHIMPORT	TCHERKASSY (U.R.S.S.) (2 unităţi)	1200	1970

2. CATALIZATORI ŞI SITE MOLECULARE

LA GRANDE PAROISSE dispune de un departament de cercetări şi dezvoltare pentru perfecţionarea şi vînzarea catalizatorilor, sitelor moleculare şi pentru studiul noilor produse şi procedee.

3. PRODUCŢIA DE AMONIAC, ACID NITRIC Şi INGRASAMINTE

LA GRANDE PAROISSE dispune în Franţa de trei grupuri de uzine:

GRUPUL DE NORD: Uzinele din WAZIERS şi FRAIS MARAIS

GRUPUL DE VEST: Uzinele MONTOIR din Bretagne şi atelierul de îngrăşăminte. Complexe de la Grande Quevilly.

GRUPUL DIN CENTRU: Societatea de Îngrăşăminte din L'ILE de FRANCE, filiala GRANDE PAROISSE şi Societé Chimique des Charbonnages şi d'ELF, a pus în funcţiune la sfîrşitul anului 1970 uzina de la GRANDPUITS.

SOCIETE CHIMIQUE DE LA

GRANDE PAROISSE

AZOTE ET PRODUITS CHIMIQUES

Rue Cagnacq-Jay—Paris 7

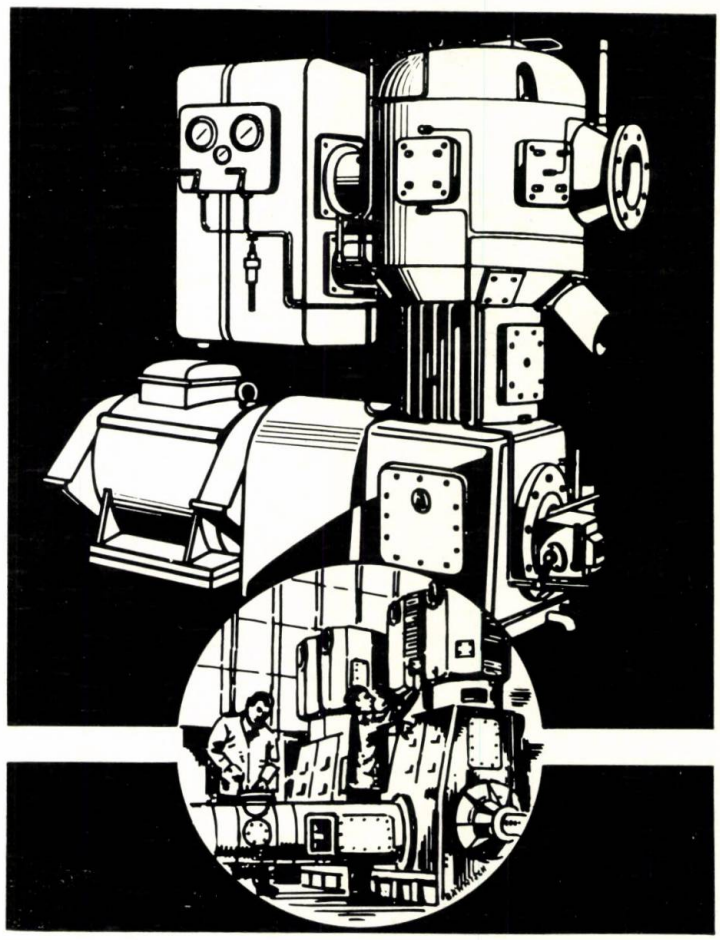
FRANCE

PUBLICOM

EXPERIMENTATE PE PLAN INTERNATIONAL
VERIFICATE, SIGURE

Compresoare cu piston

pentru aer și gaze tehnice, produse cu calități funcționale superioare în variante constructive verticale în unghi și cu pistoane duble.
Se livrează pentru stații de aer comprimat, instalații de gaze de protecție, reforming și diacetil, instalații de parafină metanol și amine grase, motorină și hidrorafinare, instalații de separare a aerului și argon, comprimare de hidrogen etc.
Cu debite de la 80 la 5000 mc/h și presiune la ieșire de la 8 la 326 kgf/cm².
Rezolvarea sigură a tututor problemelor legate de exploatarea compresoarelor a condus la relații strînse de încredere cu numeroase ramuri industriale din străinătate.
Consultațiile oferite de noi vă pot fi utile și Dvs. în rezolvarea problemelor legate de domeniul compresoarelor



VEB Zwickauer Maschinenfabrik
Betrieb des VEB Kombinat Pumpen und Verdichter Halle
RDG — 95 Zwickau / Sa. — Reichenbacher-Strasse 25/27

Exportator:
Technocommerz GmbH
RDG—108 Berlin—Johannes—Dieckmann—Strasse 4—6

REPUBLICA DEMOCRATĂ GERMANĂ
Ambasada RDG din R. S. România
HPA TKB Techno Commerz
București, Drumul Taberei, Compozitorilor 30, scara 1

Faites la publicité de vos produits dans la presse roumaine de spécialité

par

PUBLICOM

AGENCE ROUMAINE DE PUBLICITÉ

22, Bd. N. Bălcesco Bucarest—Roumanie
Téléphone : 15.24.29—15.12.99
Adr. télégr. : PUBLICOM. Bucarest

RÉCLAME

• *Moderne* • *Frappante* • *Efficiente*

adressée au marché roumain en pleine évolution

UGILOR

O marcă cu renume mondial

Pentru a primi gratuit o documentație, bifați produsul sau produsele din gama care vă interesează:

- ● ACRILONITRIL
- ● ACID CIANHIDRIC
- ● ACETONĂ CIANHIDRICĂ
- ● METACRILAT DE METIL
- ● METACRILAT DE ETIL
- ● METACRILAT DE BUTIL
- ● METACRILAT DE IZOBUTIL
- ● METACRILAT DE HEXIL
- ● METACRILAT DE HEPTIL
- ● METACRILAT DE ETIL-2-HEXIL
- ● METACRILAT DE LAURIL
- ● METACRILAT DE STEARIL
- ● METACRILAT DE DIMETIL-AMINOETIL
- ● MONOMETACRILAT DE ETILENGLICOL
- ● MONOMETACRILAT DE PROPILENGLICOL
- ● DIMETACRILAT DE ETILENGLICOL
- ● ACID METACRILIC
- ● ACRILAT DE METIL
- ● ACRILAT DE ETIL
- ● ACRILAT DE BUTIL
- ● ACRILAT DE IZOBUTIL
- ● ACRILAT DE HEXIL
- ● ACRILAT DE HEPTIL
- ● ACRILAT DE ETIL-2-HEXIL
- ● ACRILAT DE DIIZOOCTIL
- ● ACID ACRILIC
- ● ACRILAMIDĂ
- ● ACETONITRIL

BON DE DECUPAT

Nume..... Instituție.....

Adresă .....

Trimiteți acest bon completat la Direction Commerciale UGILOR, 5, rue du Général Foy, Paris 8, — FRANCE — tel. 292.31.00

Bazîndu-se pe calitate, varietate mare a produselor,
UGILOR exportă cu regularitate în peste 30 de țări
UGILOR este prezent în cinci continente
UGILOR produce în prezent 200 000 t/an monomeri acrilici
UGILOR, o societate franceză care trece frontierele

LISTA REPREZENTANȚELOR ÎN STRĂINĂTATE 1972

CARST & WALKER PTY LTD. — Africa de Sud — 37 Von Brandis Street Johannesburg
BRENNTAG GmbH — Republica Federală a Germaniei — Reichspräsidentenstrasse 21/25 433 Mulheim/Ruhr
FRANCOLOR — Argentina — Libertad 1325 BUENOS AIRES
BROWN & DUREAU Ltd. — Australia — Kavanagh & Ireland Streets SOUTH MELBOURNE, 3205 Vic. 38—44 Mountain Street SYDNEY, 2000 N.S.W.
DONAU CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT — Austria — Am Neumarkt 10 — Postfach 30. 1037 WIEN
ETS V. MARCOUX — Belgia — 4/10, rue du Dobbelenberg 1130 BRUXELLES
SCANBRAS INDUSTRIAL e COMERCIAL S.A. — Brazilia — Rue Marquês de Itú, 70—10 Sao—Paulo
KEMITURA A/S — Danemarca — Römersgade 3 COPENHAGUE K
UGIMICA S.A. — Spania — Torre de Madrid Princesa, 1 — Planta 10 nr. 11 MADRID 8
KINGSLEY & KEITH (CHEMICALS) Ltd. — Anglia — Suffolk House George Street CROYDON, CR 9 3 QL
MANFRED GOTTESMANN — Israel — 22, Lilienblum Street TEL — AVIV
UGINE KUHLMANN CHIMICA/CAFFARO — ITALIA — Via Privata Vasto nr 1 — MILAN 20 121
CIA. FRANCOLOR MEXICANA — MEXIC — Calle San Andres Atoto 100 — Naucalpan de Juarez — Edo de Mexico — MEXICO
BROWN & DUREAU Ltd. — Noua Zeelandă — 14 Heather Street Parnell AUCKLAND 1
NEFRAN-CHEMIE N.V. — Olanda — NIJENBURG 75 Buitenveldert AMSTERDAM
A.F. GOUVELA Lda — Portugalia — Avenida Infante Santo 52—10 LISBONNE
AKTIEBOLAGET TREBEC — Suedia — Floragatan 2 S 102 45 STOCKHOLM 5
SUGRO S.A. — Elveția — Sevogelstrasse 21 BALE
PABALK TICARET LIMITED SIRKETI — Turcia — Meşrutiyet Caddesi No. 99/1 Tarhan Han ISTANBUL
UGINE KUHLMANN OF AMERICA INC. — SUA — 745 Fifth Avenue NEW YORK, N.Y. 10 022
MARCEL LEVECQ — Iugoslavia — 18, rue Volney — Paris 2e FRANCE
E.G. RIGASEPE — GRECE — 32 Marni Street — ATHENES 102
OY SOKEMIA AB — FINLANDE — Mannerheimintie 9A HELSINKI 10

COMBINATUL CHIMIC FĂGĂRAȘ

Telefon 1520
Telex 012282

LIVREAZĂ:

- amoniac 99,8%
- amoniac soluție 25%
- acid azotic 50%
- acid azotic 98%
- oxigen tehnic
- nitrocalcar 22—28% N2
- azotat de amoniu
- azotat de amoniu-îngrășământ 28—34,5% N2
- azotat de zinc
- azotat de sodiu tehnic
- azotit de sodiu tehnic
- sulfat de amoniu tehnic
- sulfit de sodiu tehnic
- anilină tehnică
- rezorcină-praf sau granule
- amestecuri de formare formofenolice tip: N, NC, NP, E, T, FAF2, fenocord, fenoplast C
- rășini rezolice tip: lacuri fenolformaldehidice, fenoplac, rășini fenolice PFL, frigofen, plasten, rășină fenolică SR, RSA etc.
- rășină novolac-tip: I, II, novolac cu alcool etc.
- aminoplast-praf sau granule
- nitrobenzen tehnic
- metadinitrobenzen tehnic
- mononitroclorbenzen
- paranitroclorbenzen tehnic
- dinitroclorbenzen tehnic
- ortonitrotoluen tehnic
- paranitrotoluen tehnic
- alfanitronaftalină tehnică
- fenol
- nitox 14
- dibutox
- acid benzen sulfonic
- calora
- explozivi industriali
- fitil de amorsare
- obiecte industriale presate din aminoplast și amestecuri de formare formofenolice

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE—FĂGĂRAȘ

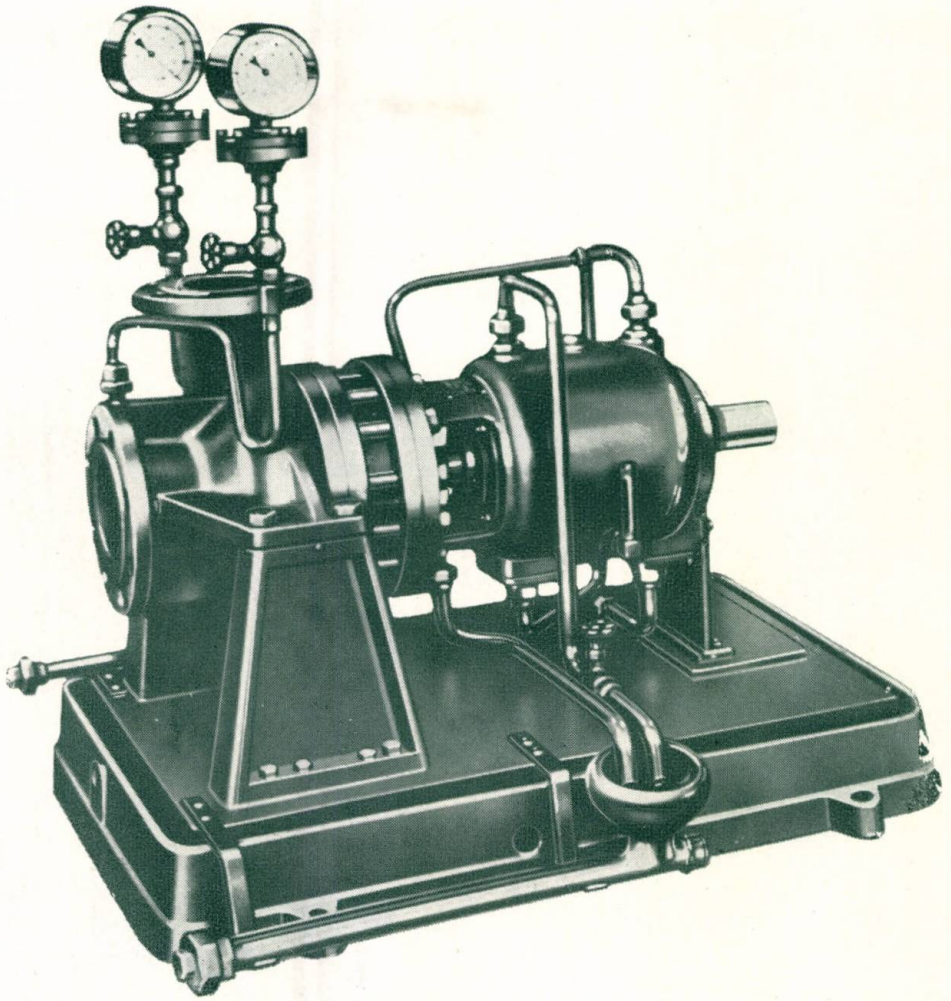
Pompele monoetajate pentru circuite tehnologice

NEA

pînă la 180°C

NET

pînă la 450°C



UTILIZĂRI

Pompele NEA și NET sînt destinate transportului de produse petroliere din industria petrochimică. Concepția constructivă, calitatea materialelor de execuție și siguranță în exploatare, le permite acestor pompe să facă față cu succes condițiilor grele de lucru din rafinării, la pomparea fracțiunilor de hidrocarburi grele și ușoare (țiței, uleiuri, păcură, benzină, motorină, propan, butan etc.) și din alte instalații chimice de prelucrare la cald, la transportul unei game vaste de produse chimice lichide.

Pompele NEA servesc pentru transportul produselor lichide cu temperaturi de pînă la 180°C și greutăți specifice de pînă la 1,5 kg/dm^3.

Pompele NET servesc pentru transportul produselor lichide cu temperaturi de pînă la 450°C și greutăți specifice pînă la 0,9 kg/dm^3.

INTERSIGNA

VACLAVSKE NAMESTI 60 PRAHA 1 – CZECHOSLOVAKIA

PUBLICOM

COMBINATUL CHIMIC CRAIOVA

produce:

OXIGEN TEHNIC:

tip 99 min. 99 % vol. oxigen
tip 98 min. 98 % vol. oxigen
tip 97 min. 97 % vol. oxigen

AZOT COMPRIMAT:

calitatea I — min. 99,8 % vol. azot
calitatea II — min. 97,5 % vol. azot

AZOTAT DE AMONIU:

îngrăşământ agricol granulat, conţinut
în azot: min. 34,5 %
umiditate max. 1 %

AMONIAC TEHNIC:

calitatea I — min. 99,8 % amoniac
calitatea II — min. 99,6 % amoniac

UREE GRANULATĂ ÎNGRĂŞĂMÎNT:

tip I — min. 46,2% azot

UREE FURAJERĂ:

tip II — min. 46 % azot

UREE TEHNICĂ:

tip III — min. 46,2 % azot

NITROCALCAR 28 % azot

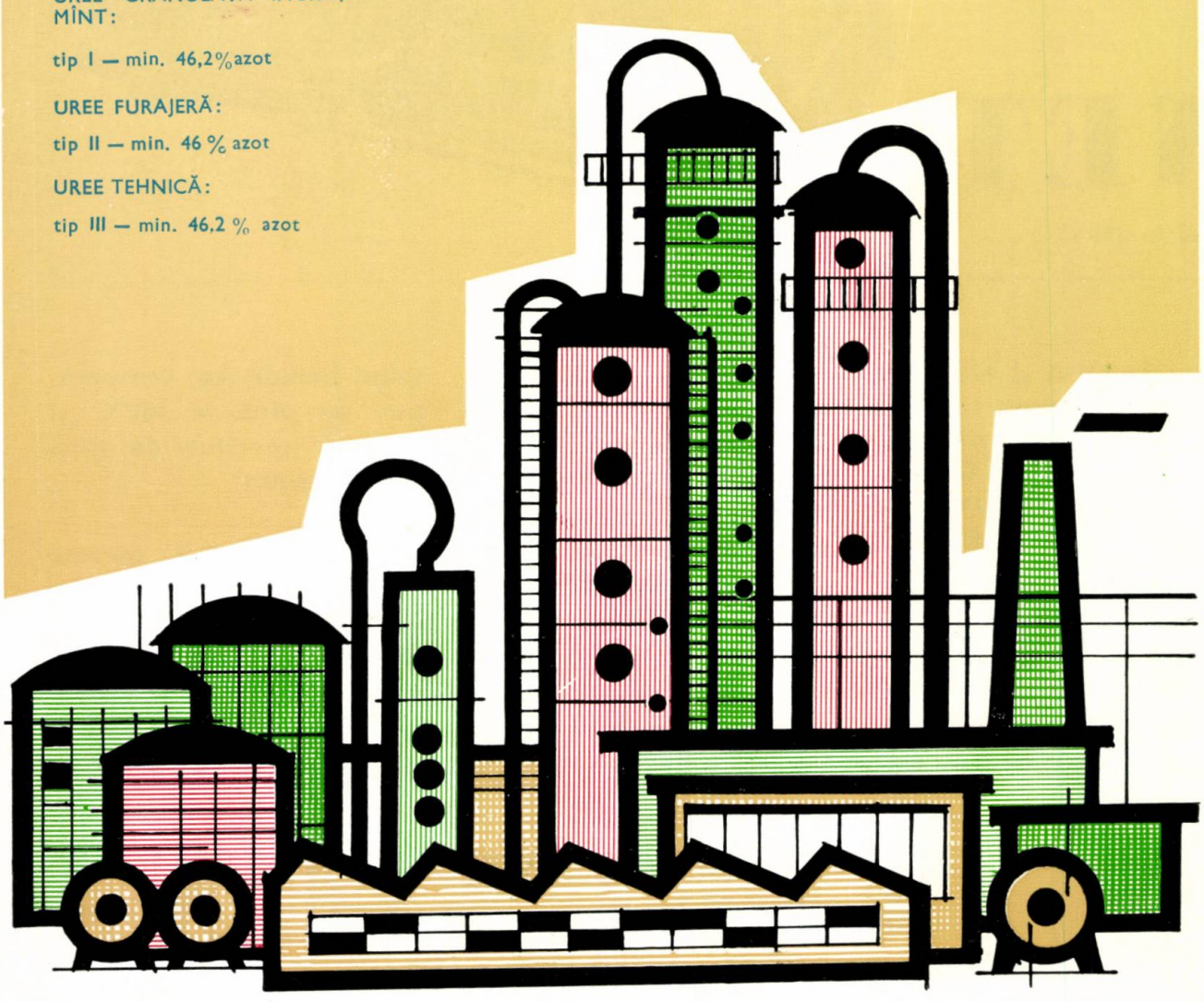
CATALIZATOR pentru sinteza amoniacului pe bază de fier cu adaosuri de promotori: Al_2O_3, K_2O, CaO şi SiO_2

CATALIZATOR pentru conversia oxidului de carbon pe bază de fier promotat cu oxid de crom

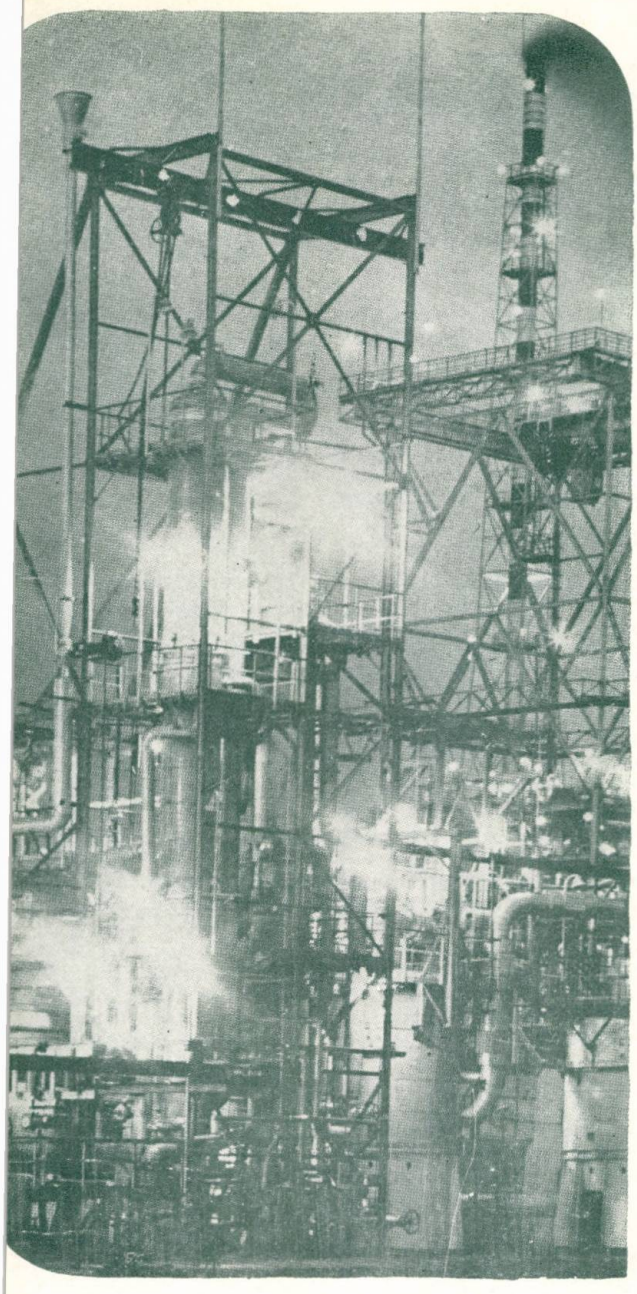
CATALIZATOR pentru conversia metanului pe bază de nichel pe suport de alumină

CATALIZATOR DE ZINC pe cărbune activ pentru sinteza acetatului de vinil

BUTANOL min 95 %
ACID ACETIC 98,5 %
POLIACETAT DE VINIL
ACID NICOTINIC ZOOTEHNIC ŞI FARMACEUTIC



CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE — BUCUREŞTI



COMBINATUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CU

Str. Gh. Doja nr. 300. Telefon : 5614—5620
Adresa telegrafică: AZOMUREȘ Telex: 035—246

Produce și livrează :

Azotat de amoniu îngrășământ neaglomerabil cu un conținut de azot total min. 33,5%

AMONIAC TEHNIC
OXIGEN TEHNIC

AZOT

TG. MUREȘ

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE — BUCUREȘTI

CAȘERAREA CU „HOT—MELTS“

Progresul rapid al industriei de ambalaje, datorat evoluției generale ale nivelului de viață, a antrenat crearea unor tehnici noi. Această evoluție a fost favorizată de apariția unor noi materii prime. Ca urmare, a rezultat o apreciabilă ameliorare a materialelor suport. La această situație a contribuit și publicitatea respectivă.

HOT – MELTS

Prin această denumire se înțeleg produse de topire, cu viscozitate adesea ridicată, care sînt aplicate pe suport la cald, pentru a se obține o cașerare sau o asamblare prin lipire.

Studii asupra aplicației produselor sintetice de topire au apărut în revistele de specialitate (de exemplu Tappi) încă din 1954. Era vorba, în special, de ceară și parafină, de rășini sintetice, poliamidice, de rășini pe bază de esteri și de parafină și de asemenea de polietilenă.

Evoluția a început cu apariția rășinilor EVA fabricate de Du Pont sub numele de ELVAX.

Se punea problema, în primul rînd, de a ameliora parafina și ceara microcristalină prin încorporarea unor rășini, care să permită creșterea desfacerii pe piață.

Termenul Hot-Melts s-a extins prin 1960, fără a i se adopta o definiție precisă. Acesta însă s-a impus prin tendința de utilizare a unor amestecuri de produse sintetice din ce în ce mai pure.

Pentru fixarea ideilor și evitarea confuziilor, este suficient a se cunoaște următoarele:

— Substanțele „Hot-Melts“ sînt niște produse de topire cu o viscozitate superioară, 2 500 cP.s la temperaturile de aplicare sau de referință.

— Amestecurile cu viscozități inferioare sînt denumite „compounduri“, cu conținut scăzut de EVA sau alte rășini. Utilizarea lor este posibilă pe mașinile convenționale de parafinare sau de asamblare prin lipire cu ceară. În stadiul actual și de asemenea pentru viitor, se poate considera că substanțele „Hot-melts“ sînt amestecuri de mai multe produse, ca rășini sintetice, rășini pe bază de esteri, polimeri și poliolefine. Cu toate că parafina și cerurile microcristaline nu vor dispare, este fără îndoială că utilizarea lor va scădea în mod progresiv. Substanțele „Hot-melts“ vor deveni din această cauză concurentele din ce în ce mai serioase și cîteodată superioare poliolefinelor, PVDC și PVC, atît în ceea ce privește calitatea, cît și prețul.

Proprietăți și avantaje

Aplicațiile substanțelor „Hot-melts“ sînt:

— cașerarea și asamblarea prin lipire a hîrtiei, cartonului, aluminiului, filmelor celulozice și plastice, țesăturilor și pieilor sintetice în bobine;

— cașerarea cartonului și cartonului ondulat în foi;

— cașerarea parțială a bobinelor și a foilor;

— asamblarea prin lipire, prin puncte sau linii, în special a foilor.

Substanțele „Hot-melts“ își justifică utilizările prin varietatea și economicitatea acestora.

Avantajele lor în raport cu cașerarea cu polietilenă sau cu PVDC, sînt:

— proprietățile lor de termofuziune sînt aplicabile la o multitudine de filme, hîrtii și cartoane de ambalaj;

— temperaturile lor de termofuziune sînt mai puțin ridicate;

— posibilitatea de a realiza cașerări parțiale (prin puncte, linii sau zone);

— cașerarea fără tratamente anticipate ale diverselor materiale;

— impermeabilitate superioară polietilenei față de vaporii de apă;

— investiție, exploatare și întreținere mai puțin costisitoare decît pentru cașerarea cu polietilenă sau cu PVDC;

— o posibilitate de opțiune mare a furnizorilor care oferă o gamă de produse la prețuri interesante;

— cașerarea cu „Hot-melts“ permite a aplicabilitate mult mai simplă la utilizări variate, ca, de exemplu, cașerarea prin lamă de aer sau prin extrudere a polietilenei;

— instalațiile „Hot-melts“ pot funcționa fără dificultăți într-un singur schimb, în timp ce la extrudere acest lucru este considerat neeconomic;

— datorită supleței și adaptabilității instalației, ea poate fi folosită bine și în întreprinderile mici și mijlocii, respectiv în imprimeriile cu tiraje limitate.

Procedee și materiale

Publicațiile tehnice au tratat suficient procedeul de acoperire „Hot-melts“, precum și constituenții utilizați, pentru a nu mai fi necesar să mai insistăm asupra acestui subiect.

Contrar condițiilor impuse de parafină și de cerurile microcristaline, procedeul „Hot-melts“ reclamă un material special pentru cașerare și lipire.

Chiar de la început, a fost adoptat procedeul de aplicare a materialului de acoperire cu ajutorul valțurilor, pentru viscozități pînă la 20 000 cP.s. De asemenea, de atunci s-a recurs pentru aceste feluri de acoperiri la sisteme de răciri instantanee, cu ajutorul cilindrilor răcitori „de șoc“, caracteristicile acestor filme care formează stratul de acoperire constituind o preocupare de primul ordin. Procedeele utilizate, precum și rezultatele încercărilor efectuate în această direcție, au fost publicate de Black — Clawson Company chiar din perioada 1954—55.

Interesul industriei ambalajelor pentru procedeul „Hot-melts“ crescînd simțitor, s-a ajuns la o colaborare între: producătorii de materii prime, fabricanții de ambalaje, întreprinderile de înnobilare a produselor papetare și constructorii instalațiilor, aceasta în vederea simplificării procesului tehnologic. Aceasta n-a putut să nu influențeze construcția instalațiilor de cașerare în ansamblul lor.

O instalație completă de cașerare și asamblare prin lipire după procedeul „Hot-melts“ se compune din (fig. 1):

— unul sau două *derulatoare*, alese în funcție de materia primă și de gradul de automatizare dorit (de exemplu — schimbarea sulului sau bobinei în mers);

— grupul de cașerare propriu-zis;

— un înfășurător simplu sau cu schimbare în mers;

— un grup de topire;

— un grup frigorific.

Ansamblul formează o unitate care trebuie să constituie o instalație omogenă. Prețul acesteia este net inferior instalațiilor de acoperire cu lamă de aer și chiar celor prin extrudere.

Grupul de cașerare cu valțuri comportă trei pînă la patru cilindri de aplicare și de dozaj, montați într-un batiu de fontă foarte robust, pentru evitarea vibrațiilor. Dimensiunile cilindrilor trebuie să fie suficient de mari pentru a evita orice încovoiere, chiar la presiuni importante.

Cilindrii care servesc la transportul și aplicarea substanțelor „Hot-melts“ trebuie să poată fi încălziți. Încălzirea electrică tinde să fie înlocuită prin cea cu fluid termic. Uleiul

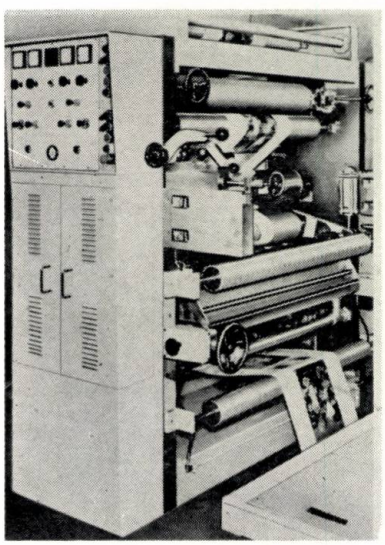


Fig. 1.

* Conferință ținută la 8.09.1970, în fața Comisiei tehnice a I.P.V., la Bernbach/Taunus (R.F. a Germaniei) de M. G. Drechsler, șeful departamentului „Cașerare-asamblări prin lipire“ a întreprinderilor C. & A. Holweg din Strassburg.

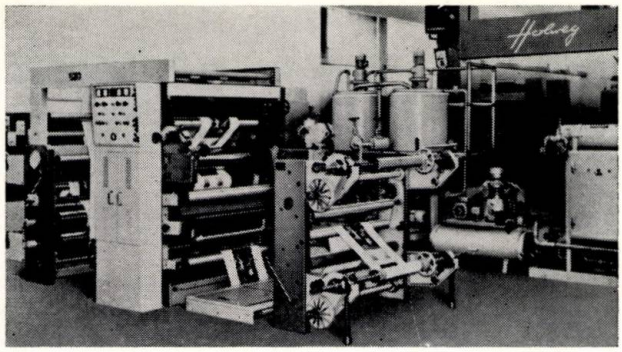


Fig. 2.

este încălzit într-un punct central şi injectat în cilindri prin vane de reglaj. Aceşti cilindri sînt bineînţeles prevăzuţi cu o îmbrăcăminte în două straturi şi astfel construiţi pentru o scurgere uşoară a fluidului termic şi pentru obţinerea unei bune conductibilităţi termice. Piesele de joncţiune etanşe trebuie să poată suporta temperaturi de 250°C.

Amintim numai formal, necesitatea evidentă de lubrifiere centrală a palierelor, de montaj uşor, precum şi o dimensionare corectă a arborilor şi cuzineţilor.

Mult mai importantă este alegerea judicioasă a acţionării cilindrilor, ale căror viteze periferice trebuie să fie reglabile atît în raport cu viteza de parcurgere a benzii, cît şi cu vitezele reciproce ale cilindrilor.

Viscozităţi care nu depăşesc 7000 cP.s. Pentru aceste viscozităţi relativ reduse, este suficientă o acţionare unică, care să antreneze cilindrii de aplicare şi dozaj cu o viteză constantă. Această metodă este cea mai ieftină.

Viscozităţi care merg pînă la 15000 cP.s Este cazul instalaţiei Multimelt MM 10 (fotografia 1). Un dispozitiv cu 3 cilindri, din care 2 cu viteză reglabilă într-o gamă corespunzătoare, este satisfăcător. Dispozitivul de reglaj permite revenirea uşoară la viteza aleasă.

Viscozităţi superioare valorii de 15 000 cP.s. În instalaţiile, ca Multimelt MM 20 (fig. 3), care sînt prevăzute pentru viscozităţi ridicate, fiecare cilindru dozator este antrenat separat printr-un motor individual. Vitezele lor pot fi, aşadar reglate, unul în raport cu altul, într-un domeniu larg de viteze şi în ambele sensuri de rotaţie. Dispozitivul de aplicare, bazat pe sistemul calandrului, permite efectuarea caşerării într-o multitudine de variante. Trecerea de la cilindru neted pe înfăşurătorul de diametru variabil nu pune probleme. Este incontestabil că acţionarea cu motoare multiple influenţează preţul instalaţiei. O asemenea construcţie se justifică totuşi prin fineţea reglajului, punctualitatea antrenării şi precizia vitezei de rotaţie a diverşilor cilindri. Acest sistem permite, de altfel, realizarea de economii la organele de transmisie, variatoare şi motoare auxiliare.

Aplicarea prin valţuri cu sită şi raclet este de cele mai multe ori considerată ca cea mai adaptată pentru caşerare cu substanţe „Hot-melts" de viscozitate ridicată; aceasta se datoreşte în mare măsură faptului că operaţia de caşerare cu cilindri multipli este mai puţin cunoscută.

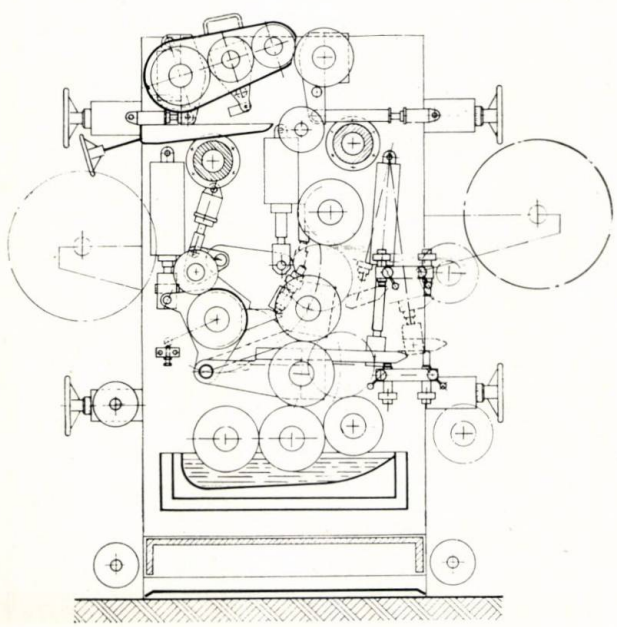


Fig. 3.

În realitate, experienţa a arătat că ambele sisteme sînt eficace. Caşerarea cu cilindri multipli este netedă şi plană, putînd fi ulterior adusă la strălucire. Ea nu este poroasă, aşa că devine impermeabilă la umiditate şi mirosuri.

Realizarea unui film lipsit de porozităţi cu ajutorul procedeului cu valţ cu sită necesită o netezire ulterioară. În ciuda acestor operaţii complexe, rezultatul obţinut este inferior caşerării cu cilindri multipli.

Produsul final este superior dacă lustruirea este realizată prin retopirea suprafeţei cu răcire ulterioară, în comparaţie cu răcirea brutală a unui film neted, toate celelalte condiţii fiind egale.

În ceea ce priveşte retopirea şi netezirea suprafeţelor, în acest domeniu au fost experimentate mai multe metode. Este preferată aceea care poate obţine o siguranţă superioară în cadrul prescripţiilor locale. Retopirea prin radiaţii infraroşii sau prin aer cald prezintă o oarecare inerţie. Încălzirea cu flacără directă nu exclude riscul incendiului, mai ales în cazul ruperii hîrtiei şi ceea ce este mai important constă în faptul că nu există siguranţa că acest sistem ar putea fi adus în situaţia de a fi lipsit de pericole. Metoda cea mai sigură ar putea fi aceea în care faţa caşerată să fie netezită prin trecerea ei deasupra unei serii de tuburi încălzite. Aceste tuburi trebuie să fie cromate, lustruite şi amplasate corect în calea benzii.

Caşerarea prin valţuri cu sită şi racleţi este condiţionată de următoarele:

1. Alegerea materialelor
2. Tăişul iniţial al racletului
3. Compensarea de către raclet a inegalităţilor cilindrului cu sită, ca lacune, rugozităţi, ovalităţi şi aceasta în mers chiar şi cu viteză mare.

Caşerarea parţială cu cilindru cu sită este actualmente utilizată în mod curent în imprimarea helio. Operaţia se efectuează prin aplicare obişnuită, respectiv prin raclet pozitiv. Studiile efectuate pe maşini independente au arătat că la viscozităţi ridicate rezultatele cele mai bune au fost obţinute cu raclet invers, mai ales în ceea ce priveşte:

— durata cilindrului cu sită;
— lama racletului;
— calitatea suprafeţei acoperite (caşerate).

Atît racletul, cît şi diversele tipuri de orificii de depunere deschise sau acoperite, dispozitivele de aspersiune (fig. 4) etc., care acţionează asupra cilindrului de aplicare, trebuie să fie animate de o mişcare de du-te—vino.

Pentru viscozităţile ridicate, orificiile de depunere acoperite, care aduc substanţele „Hot-melts", pe cilindru de aplicare, într-un circuit închis par a cîştiga din ce în ce importanţă. Avantajul lor în comparaţie cu sistemele deschise constă în protecţia perfectă a substanţelor în stare topită contra influenţelor exterioare şi într-o dozare excelentă a caşerării. Acest sistem evită în special formarea bulelor de aer în alveolele sitelor. Cu toate că ne ocupăm în mod activ de aceste dispozitive, nu trebuie să neglijăm bacurile convenţionale de caşerare. Substanţele „Hot-melts" trebuie transferate cu uşurinţă, din recipient pe cilindrul de aplicare. Este de la sine înţeles că cele două trebuie încălzite printr-un fluid termic în circuit închis. Forma bacului trebuie, în consecinţă, adaptată atît procedeului care utilizează substanţele „Hot-melts", cît şi cerinţelor impuse de fluidul de încălzire. Trebuie evitate zonele moarte, precum şi apariţia unor condiţii dificile de circulaţie, prevăzîndu-se secţiuni convenabile de intrare şi întoarcere, cu asigurarea unei protecţii eficace contra curenţilor de aer. Golirea rapidă şi completă a bacului trebuie să se poată efectua fără dificultăţi. Reglajul nivelului, de care se va mai discuta în legătură cu grupul de topire, este încorporat în acest ansamblu.

Răcirea constituie una din fazele principale ale operaţiei de caşerare cu substanţe „Hot-melts". Evacuarea căldurii se face cu ajutorul unor cilindri răciţi cu apă. Aceasta per-

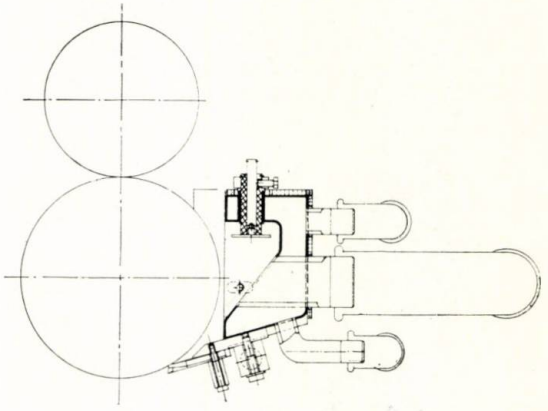


Fig. 4.

mite răcirea brutală prin „șoc", care, cu toate că oferă anumite posibilități interesante, nu este întotdeauna ideală. Cilindri reci trebuie să fie construiți bine, cu dimensiuni corespunzătoare și buni conducători de căldură. Un schimb caloric corespunzător depinde în mod esențial de circulația rapidă a apei și de răcirea omogenă a suprafeței cilindrului. Apa de răcire trebuie să fie suficient de rece în jur de 4°C, pentru ca aceeași cantitate de căldură introdusă într-un anumit timp dat să poată fi evacuată într-un timp egal. Utilizarea apei din instalație, a cărei temperatură este în general de 12 pînă la 18°C, afectează viteza mașinii în producția continuă. Acesta este motivul pentru care noi construim grupuri de răcire (fig. 5) bine adaptate ansamblurilor Multimelt.

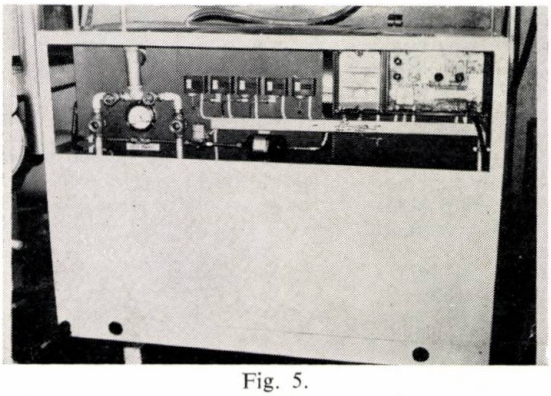


Fig. 5.

Grupul de topire

O instalație de cașerare după procedeul „Hot-melts" ar fi incompletă dacă n-ar cuprinde decît mașina de acoperire. Ea trebuie să cuprindă, de asemenea, nu numai un grup de răcire, ci și un grup de topire, care să-i fie bine adaptat. Se poate reproșa multor instalații care utilizează substanțe „Hot-Melts" de diferite viscozități topirea lor inegală și menținerea dificilă a temperaturii. Este evident că de aici rezultă dificultăți în dispozitivele de aplicare. Aceste dificultăți rezidă în cașerări inegale, în variații de temperaturi și în supraîncălzirea produselor în stare topită aflate în zonele moarte ale bacului.

Un grup de topire bine adaptat trebuie să cuprindă două bacuri de topire (fig. 6) care să fie legate cu capul de aspersiune sau cu recipientul de substanțe de cașerare, prin pompe cu angrenaje sau cu șurub fără sfîrșit încălzite, la care se mai adaugă și conductele dus și întors, de asemenea, încălzite. Ansamblul trebuie să aibă o temperatură reglabilă. Trebuie evitați cu orice preț recipienți de topire colțuroși și recipienți de cașerare cu condiții de circulație dificile. Grupul de topire este echipat, în afară de regulatoare de debit, de vane și cu aparate indicatoare și de reglaj al temperaturii substanțelor „Hot-Melts" și a fluidului termic. Un echipament mai evoluat constă într-un reglaj electronic al temperaturii și debitului fluidului termic care să permită obținerea unor temperaturi diferite în recipienții de topire și în recipientul de cașerare.

Pentru instalațiile de debit mare, superioare la 250 kg/h, „Hot-Melts", de exemplu, presupune adăugarea unui grup de pretopire (fig. 7) constituit dintr-un grătar încălzit de către fluidul termic, un recipient de stocare și o conductă încălzită, de legătură cu recipienții de topire. Este recomandabil de a se utiliza cel puțin doi recipienți de topire, în așa fel încît să se poată trece rapid de la un proces la altul și să se asigure în felul acesta o suplețe suficientă exploatării.

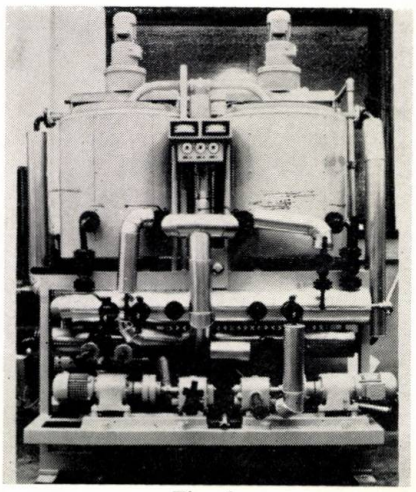


Fig. 6.

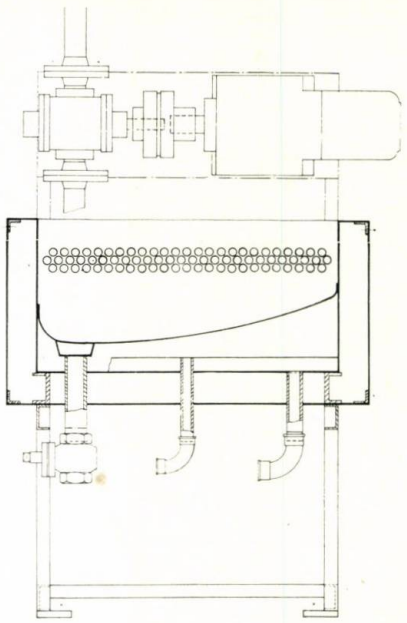


Fig. 7.

Instalația poate fi în mod util completată cu un regulator de nivel, acționînd asupra pompei de alimentare între grupul de topire și recipientul de cașerare, în așa fel încît să se asigure un nivel constant în ultimul.

Aparține constructorului posibilitatea de a alege sistemul de reglaj al nivelului. Încercările au arătat că acelea care sînt bazate pe capacitate sînt preferabile acelora care sînt controlate termic. Sistemele de reglaj mecanice nu au dat pînă acum rezultate satisfăcătoare.

Experiența noastră ne îndreptățește să-i sfătuim în mod insistent pe toți cei care se ocupă cu cașerarea cu substanțe „Hot-Melts" să nu nesocotească importanța unui grup de topire eficace.

Aplicații

Ambalajele comportînd tehnologii cu „Hot-Melts" sînt de acum utilizate în mod curent, de exemplu, pentru: — săpunuri, cartușe cu țigarete, biscuiți, pîine și pîine de regim, înghețată, gumă de mestecat, ciocolată, brînzeturi, floricele, fulgi de porumb, plasture, etichete autoadezive pentru ambalaje diverse, fermoare, filtre și capete de imitație de plută pentru țigarete, cartoane pentru lapte cu cașerare exterioară, cutii pliante pentru produse congelate, acoperiri peste piele artificială, acoperiri autoadezive pe PVC și hîrtie (etichete). Alte cașerări pe polietilenă și pelicule celulozice pentru diverse aplicații sînt încă în studiu (de exemplu pe contrapagina hîrtiei-carbon).

Se efectuează, de asemenea, asamblări prin lipire simple hîrtie — țesătură — hîrtie cu aplicație ulterioară a unor produse autoadezive pentru benzi adezive, benzi izolante de hîrtie și polistirol expandat.

Procedeele „Hot-Melts" conferă ambalajelor următoarele calități: strălucire, rezistență la frecare, la strivire, la uzură și la alunecare, rezistență, flexibilitate, pliabilitate, aderență pe diverse suporturi, facultatea de a fi termo-lipită pe ea însăși și pe suporturi de ambalaj obișnuite, ca: hîrtie, carton, aluminiu, polietilenă, polipropilenă, poliamidă, PVC, PVDC, pelicule celulozice naturale sau lăcuite, filme de acetat sau de poliester, impermeabilitate la vapori, gaze sau mirosuri, rezistență suficientă la alcooli și la parfumuri, temperaturi joase de autolipire plastică, între 90 și 140°C, în funcție de suporturi și mașinile de condiționat.

Comportare pe mașinile de condiționare

Substanțele „Hot-Melts" utilizate pentru suporturi destinate mașinilor de condiționat trebuie să fie cu grijă adaptate acestor mașini. Adaptarea pentru mașinile de înfășurat și ambalat a fost obținută rapid. Condițiile pentru mașinile de fabricat saci sînt mai puțin favorabile, în special pentru saci plați, este necesar a se ține seama de proprietatea de îndoire, de coeficientul de frecare, cît și de aderența straturilor între ele.

Condiții asemănătoare există pe mașinile de închis, umplut, cît și pentru complexurile cu față de polietilenă. În afară de temperatura de autolipire plastică, trebuie să se urmărească efortul suportat de sudura proaspătă în momentul umplerii (ambalajului). În acest sector vor trebui să fie realizate încă progrese acolo unde mașinile de condiționat au fost, adaptate cu mari cheltuieli, complexelor din polietilenă.

The Romanian chemical industry known for its ascendent dynamics and the quality of its products, represented by the specialized foreign trade firms:

- PETROM
- CHIMIMPORT
- AZOEXPORT
- I.M.E.C.O.
- COLOR
- DANUBIANA
- PLASTEX
- FIBREX
- PETROLEXPORT
- ROMCHIM

EXPECTS YOUR PARTICIPATION IN THE:

INTERNATIONAL EXHIBITION OF INDUSTRIAL EQUIPMENT

FOR OIL, CHEMISTRY, PLASTICS AND RUBBER

1972

That will take place in Bucharest between 3rd — 12th May 1972 the Romanian chemical Industry wants your cooperation

FOR ANY INFORMATION ON THE PROGRAMME REFER TO THE BUCHAREST INTERNATIONAL FAIR DEPARTMENT

1, Piaţa Scînteii BUCHAREST — ROMANIA
Telex: INTERFAIR BUC. 108 Telephone: 183.183
Cable: TIB BUCHAREST

AZOEXPORT Exportă toată gama îngrăşămintelor cu azot utilizate în prezent în agricultură.

AZOEXPORT Exportă tipuri variate şi moderne de îngrăşăminte şi amendamente pentru soluri acide şi alcaline (superfosfat, nitrocalcar, complexe etc.)

AZOEXPORT Exportă solvenţi de înaltă puritate, materiale de presare

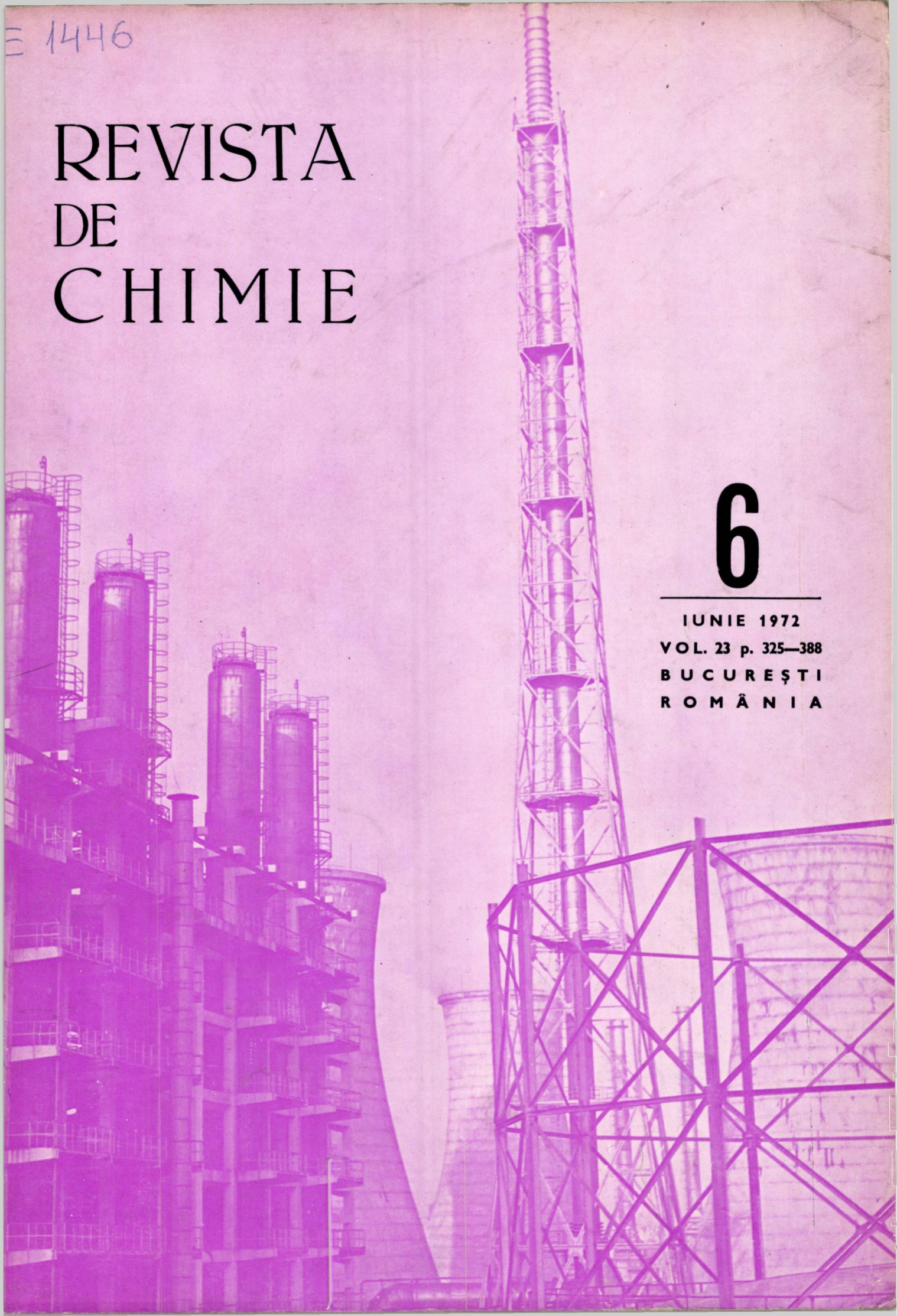
AZOEXPORT Exportă auxiliari pentru industria chimică de sinteză şi pentru industria de explozivi industriali.

AZOEXPORT Vă oferă la cerere detalii şi documentaţii tehnice.

AZOEXPORT

E 1446

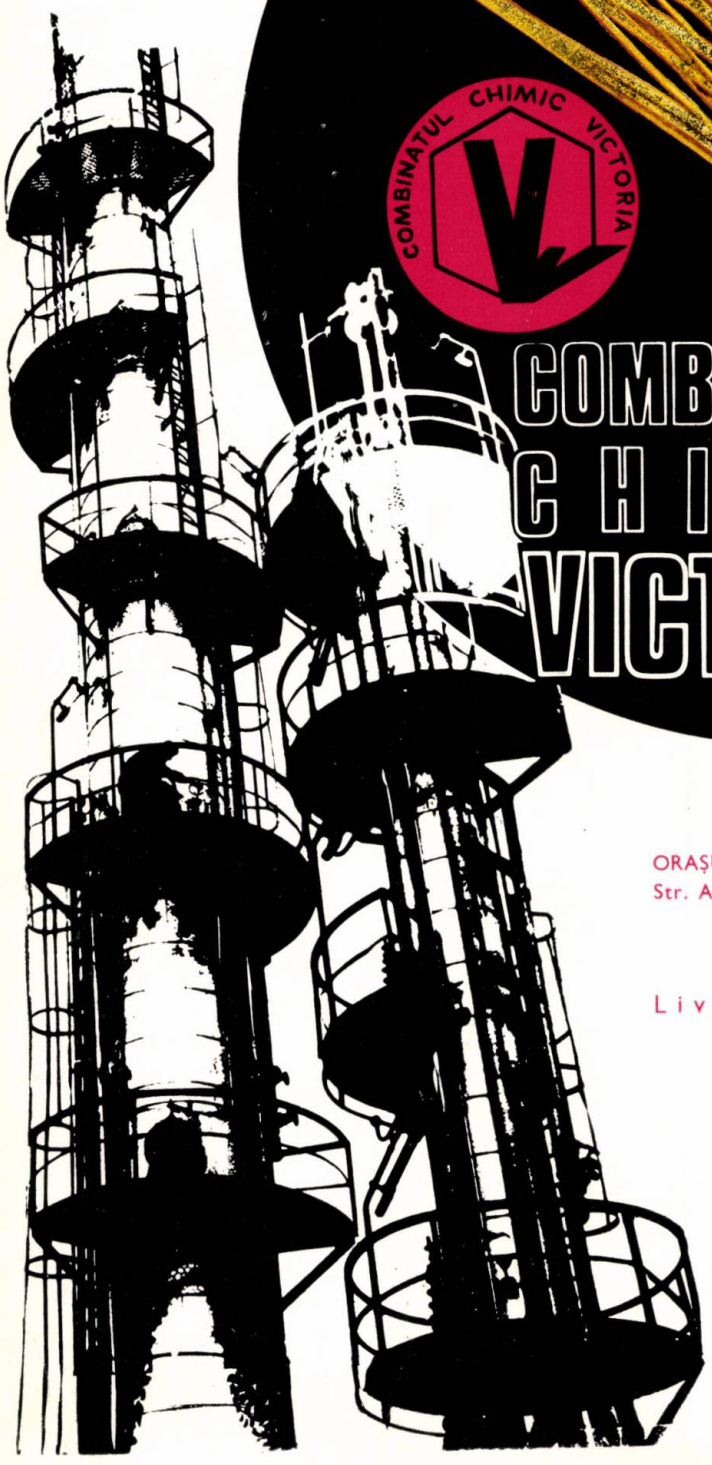
REVISTA DE CHIMIE



6

IUNIE 1972
VOL. 23 p. 325—388
BUCUREȘTI
ROMÂNIA

CENTRALA INDUSTRIALĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE BUCUREȘTI



COMBINATUL CHIMIC VICTORIA

COMBINATUL CHIMIC VICTORIA

ORAȘUL VICTORIA — JUD. BRAȘOV
Str. Aleea Uzinei nr. 8 tel. interurban 3

Livrează:

- Amoniac
- Acid azotic 98% și 53%
- Sulfat și hidrat de hidrazină
- Bicarbonat de amoniu tehnic
- Bicarbonat de amoniu alimentar
- Acid sulfuric tehnic
- Acid sulfuric fumans (oleum)
- Acid sulfuric pentru acumulatori
- Sulfit de sodiu tehnic anhidru și cristalizat
- Sulfit de sodiu cristalizat pentru uz fotografic
- Metanol de sinteză
- Formaldehidă tehnică
- Paraformaldehidă
- Hexametilentetramină tehnică
- Hexametilentetramină farmaceutică
- Adezivi ureoformaldehidici pentru industria lemnului (Urelit P. C. R)
- Rășini ureoformaldehidice pentru impîsliturі de sticlă (Urelit I.S.)
- Rășini ureoformaldehidice pentru apreturi textile (Viopret T.R.)
- Rășini furanice pentru miezuri de turnare.
- Schimbători de ioni:
- Vionit CS-3 — cationit puternic acid
- Vionit CC-1 — cationit slab acid.
- Vionit AT-1 — anionit puternic bazic
- Vionit AS-1 — anionit mediu bazic
- Nitroceluloze:
  - N.C. umectată cu etanol (E. 510, E. 620, E. 730, E. 950, E. 1140)
  - N.C. plastifiată pentru lacuri
  - N.C. pigmentată: albă, galbenă, albastră, verde, roșie și neagră
  - N.C. pentru celuloid
  - N.C. pentru explozivi minieri

Nr. 6
IUNIE
VOL. 23
1 9 7 2

MŰSZAKI KÖNYVTÁR DOKUMENTÁCIÓS OSZTÁLY 1983

REVISTA DE CHIMIE

ORGAN AL INSTITUTULUI CENTRAL
DE CERCETĂRI CHIMICE — BUCUREȘTI
DIN MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE

Cuprins

★ ★ ★ 324—330 *LUCRĂRILE CONFERINȚEI PE ȚARĂ A INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR*
Cuvîntarea tovarășului **NICOLAE CEAUȘESCU**

★ ★ ★ 331—337 *50 DE ANI DE LA ÎNFIINȚAREA COMBINATULUI CHIMIC FĂGĂRAȘ*
Cuvîntarea tovarășului **NICOLAE CEAUȘESCU** *la mitingul oamenilor muncii de la combinatul chimic — Făgăraș*

C.-A. COCIAȘU și A. DUMITRESCU 339—345 **Fabricarea metanolului la presiune joasă**

A. POP și L. CORMOȘ 347—350 **Determinarea acidității sistemelor de aluminosilicați**

M. DARDAN și I. UDREA 351—353 **Modificarea texturii hidroxidului de aluminiu de tip bayeritic în timpul maturării la cald**

A. IONESCU 355—357 **Studiul structurii catalizatorilor de cupru prin absorbție K**

C. LUCA, C. NEDEA și I. VOIN 358—361 **Diagrame tensiune — *p*H pentru sistemul Ni—HOH—NH_3**

V. PĂRĂUȘANU, F. DANEȘ și O. LANDAUER 362—368 **Criterii de separare a ionilor cu proprietăți fizico-chimice apropiate prin difuziune în schimbători de ioni**

AL. DIMIAN și O. MUNTEAN 369—374 **Transfer de masă de la o picătură la faza continuă în sisteme lichid — lichid**

V. GH. VODĂ 375—376 **Aplicații ale unui criteriu statistic în chimie**

PROGRESE ÎN CHIMIE
377

AM REȚINUT PENTRU DUMNEAVOASTRĂ
380

DOCUMENTARE
384

ȘTIRI DIN ÎNTREPRINDERI
388

RECENZII
354, 368, 383

COMITETUL DE REDACȚIE
AL REVISTEI DE CHIMIE

Ing. dr. I. **Moldovan**, redactor responsabil, ing. **Edith Beral**, prof. dr. docent ing. **E. Bratu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, conf. ing. **A. Constantinescu**, dr. ing. **F. Cuiban**, ing. **A. Diaconescu**, acad. prof. dr. **C. Drăgulescu**, dr. ing. **D. Goidea**, ing. **G. Manolescu**, prof. dr. docent **I. V. Nicolescu**, ing. **P. Olteanu**, ing. **B. Roșca**, prof. dr. docent ing. **G. C. Suciu**, membru corespondent al Academiei Republicii Socialiste România, Laureat al Premiului de Stat, ing. **I. Velea**, prof. dr. docent ing. **M. Zapan**

Redactor
ing. **Nelia Mihăilă**

Fotografia de pe copertă reprezintă: Combinatul de îngrășăminte azotoase Tîrgu Mureș

CONTENTS

THE WORKS OF THE NATIONAL CONFERENCE OF ENGINEERS AND TECHNICIANS

Speech delivered by the Secretary General of the Romanian Communist Party, President of the State Council of the Socialist Republic of Romanian NICOLAE CEAUȘESCU **324**

50 YEARS SINCE THE FOUNDATION OF THE FĂGĂRAȘ CHEMICAL COMBINE

Speech delivered by the Secretary General of the Romanian Communist Party, President of the State Council of the Socialist Republic of Romanian NICOLAE CEAUȘESCU at the meeting of the working people from the Făgăraș Chemical Combine. **331**

C. COCIAȘU, A. DUMITRESCU

Methanol Production at Low Pressure **339**

A. POP, L. CORMOȘ

Determining the Acidity of Aluminosilicate Systems **347**

M. DARDAN, I. UDREA

Modification in the Texture of the Bayeritic-Type Aluminium Hydroxide During Hot-Sweeping **351**

A. IONESCU

A Study of the Structure of Copper Catalysts by K Absorption **355**

C. LUCA, C. NEDEA, I. VOIN

Diagrams Tension — pH for the System Ni — HOH — NH_3 ..... **358**

V. PĂRĂUȘANU, F. DANEȘ, O. LANDAUER

Separation Criteria of Ions with Related Physical and Chemical Properties by Diffusion in Ion Exchangers **362**

AL. DIMIAN, O. MUNTEAN

Mass Transfer from a Drop to a Continuous Phase in Liquid — Liquid Systems **369**

V. GH. VODĂ

Applications of a Statistical Criterion in Chemistry **375**

C. Cociașu, A. Dumitrescu: **Methanol Production at Low Pressure**

The paper reviews the industrial processes used obtaining the methanol at low pressure, in the presence of a copper-based catalyst.
The first part contains some theoretical aspects connected with the application of copper-based catasysts and the history of this problem. The processes now applied on industrial scale are described and compared and some economic considerations are made.

Rev. Chim. 23, 1972, nr. 6, p, 339
D.C. 661.721

M. Dardan, I. Udrea: **Modification in the Texture of the Bayeritic-Type Aluminium Hydro xide During Hot-Sweeping**

The textural modifications undergone with time (2—330 h) by a bayeritic-type aluminium hydroxid gel freshly washed and swept in water at 95°C have been followed.
The adsorption — desorption isotherms have been traced and the pore distributions have been calcuated as a function of the radius, both in the adsorption and the desorption branches. Important textural changes reflected in the size of the specific surface, the shape and size of pores have been found to take place following the hot-sweeping process. The pore spectrum becomes narrower by the disappearanc of the macropores of the initial hydroxide, hydroxides with pores with radius below 300Å being obtained

Rev- Chim. 23, 1972, nr. 6, p. 351
D.C. 541.6:546.623—36

A. Ionescu: **A Study of the Structure of Copper Catalysts by K Absorption**

The K absorption method supplies interesting information concerning the structure of metal catalysts on support. The use of this method in the case of Cu catalysts on support is necessary since no other physical method can give conclusive results regarding the structure of these catalysts. The existence of some compounds of the $CuAl_2O_4$ type as well as the effect of the support on the electronic state of copper have been rendered obvious by K absorption spectra.

Rev. Chim. 23, 1972, nr. 6, p. 355
D.C. 66.097.3:541,6

C. Luca, C. Nedea, I. Voin: **Diagrams Tension — pH for the System Ni—HOH—NH_3**

The diagram tension — pH has been calculated for the system Ni — HOH — NH_3. By means of this diagram, the chemical and electrochemical behaviour of nickel in ammoniacal solutions is then discussed. The fields of corrosion, passivation and immunity of the metal and the electrochemical protection conditions are established. The influence is also discussed of ammonia concentration on the nickel electrode in reversibility conditions, in order to use it for statopotentiometric measurements.

Rev. Chim. 23, 1972, nr. 6, p. 358
D.C. 541.123.3

V. Părăușanu. F. Daneș, O. Landauer: **Separation Criteria of Ions with Related Physical and Chemical Properties by Diffusion in Ion Exchangers**

The separation criteria of ions with related physical and chemical properties in ternary system are established for processes evolving in diffusional regime.
The technical efficiency of the two criteria is compared and the conditions in which the separation degree is optimum are established.

Rev. Chim. 23, 1972, nr. 6, p. 362
D.C. 543.06: 661.183.12

Al. Dimian, O. Muntean: **Mass Transfer from a Drop to a Continuous Phase in Liquid — Liquid Systems**

The mass transfer from a drop to a continuous phase has been studied by an experimental method allowing to correlate the data concerning the mass transfer with those concerning the parameters characterizing the flowing around the drop (drop speed, eccentricity, limit layer separation angle, configuration and size of the area behind the drop).

Rev. Chim. 23, 1972, nr. 6, p. 369
D.C. 66.015.23

СОДЕРЖАНИЕ

РАБОТЫ НАЦИОНАЛНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ИНЖЕНЕРОВ И ТЕХНИЧЕСКИХ РАБОТНИКОВ

Выступление товарища **НИКОЛАЕ ЧАУШЕСКУ,** *Генерального Секретаря Румынской Коммунистической Партии, Председателя Государственного Совета.* **324**

ПЯТИДЕСЯТИЛЕТИЕ ХИМИЧЕСКОГО КОМБИНАТА ФЭГЭРАШ.

Выступление товарища **НИКОЛАЕ ЧАУШЕСКУ,** *Генерального Секретаря Румынской Коммунистической Партии, Председателя Государственного Совета, на митинге трудящихся Химического Комбината-Фэгэраш.* .. **331**

К. КОЧИАШУ, А. ДУМИТРЕСКУ

Производство метанола при низком давлении..... **339**

А. ПОП, Л. КОРМОШ

Определение кислотности систем кремнистого алюминия **347**

М. ДАРДАН, И. УДРЯ

Изменение гидроокиси алюминия байеритового типа во время горячего созревания **351**

А. ИОНЕСКУ

Изучение структуры медных катализаторов путем абсорбции К **355**

К. ЛУКА, К. НЕДЕЯ, И. ВОИН

Диаграммы напряжения-pH системы Ni—HOH—NH_3 ..... **358**

В. ПЭРЭУШАНУ, Ф. ДАНЕШ, О. ЛАНДАУЕР

Критерии по отделению ионов с близкими физико-химическими свойствами путем диффузии в ионообменники **362**

АЛ. ДИМИАН, О. МУНТЯН

Передача массы от капли в непрерывной фазе в системе жидкость-жидкость **369**

Б. Г. ВОДЭ

Применение статистического критерия в химии **375**

К. Кочиашу, А. Думитреску: **Производство метанола при низком давлении**

В статье приводится обозрение промышленных способов получения метанола при низком давлении в присутствии катализатора на основе меди. В первой части обсужаются ряд теоретических аспектов в связи с применением катализаторов на основе меди и история этой проблемы. Далее описываются и сравниваются способы применяемые в настоящее время в промышленности и проводятся экономические соображения.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 6, p. 339
Д.К. 661.721

М. Дардан, И. Удря: **Изменение гидроокиси алюминия байеритового типа во время горячего созревания**

В работе наблюдали текстуральные изменения происходящие во времени, (2—330 ч), у геля гидроокиси алюминия байеритового типа, свеже промытого и созревшего в воде при 95°C. Нанесли адсорбционные-десорбционные изотермы и высчитали распределение пор в зависимости от радиуса, как в области адсорбции так и в области десорбции. Констатировали что в результате горячего созревания, произошли большие текстуральные изменения отразившиися на величину удельной поверхности, на форму и на величину пор. Спектр пор суживается при исчезновении макропор первичной гидроокиси, получая гидроокиси с порами имеющим радиус менее 300 Å.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 6, p. 347
Д.К. 541.6:546.623—36

А. Ионеску: **Изучение структуры медных катализаторов путем абсорбции К.**

Метод абсорбции К дает интересную информацию относительно структуры катализаторов металл на основе. Применение этого метода в случае медных катализаторов на основе необходимо, так как никакой другой физический метод не может дать убедительных результатов относительно структуры этих катализаторов. Выявили при помощи абсорбционных спектров К наличие ряда соединений типа $CuAl_2O_4$, а также эффект основы на электронное состояние меди.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 6, p. 355
Д.К. 66.097.3:541.6

К. Лука, К. Недея, И. Воин: **Диаграммы напряжения -*p*H для системы Ni—HOH—NH_3**

Расчитали диаграмму напряжения -*p*H для снтстемы Ni—HOH—NH_3. При помощи этой диаграммы обсуждали химическое и электрохимическое поведение никеля в аммиачных растворах. Установили области коррозии, пассивации и невосприимчивость металла и условия электрохимической защиты его. Обсуждается также влияние концентрации аммиака на никелевый электрод в условиях обратимости, с целью его использования в стато-потенциометрических измерениях.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 6, p. 358
Д.К. 541.123.3

В. Пэрэушану, Ф. Данеш, О. Ландауер: **Критерии по отделению ионов с близкими физико-химическими свойствами путем диффузии в ионообменники**

Устанавливают критерии по отделению ионов с близкими физико-химическими свойствами в третичной системе для процессов которые развиваются равновесно и для процессов которые развиваются диффузионно. Сравнивается техническая эффективность этих двух критерий и устанавливаются условия при которых степень отделения является оптимальной.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 6, p. 362
Д.К. 543.06. 661.183.12

Ал. Димиан, О. Мунтян: **Передача массы от капли в непрерывной фазе в системе жидкость-жидкость**

Изучается массопередача от капли в непрерывной фазе опытным методом, который дает возможность коррелировать данные относительно передачи массы с данными относительно параметров которые характеризуют течение вокруг капли (скорость капли, эксцентричность, угол отделения предельного слоя, конфигурация и величина зонны с задней части капли).

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 6, p. 369
Д.К. 66.015.23

INHALT

DIE ARBEITEN DER LANDESKONFERENZ DER INGENIEURE UND TECHNIKER

Rede des Generalsekretärs der Rumänischen Kommunistischen Partei, Vorsitzenden des Staatsrats, **NICOLAE CEAUȘESCU** **324**

50 JAHRE SEIT DER GRÜNDUNG DES CHEMIEKOMBINATS FĂGĂRAȘ

Rede des Generalsekretärs der Rumänischen Kommunistischen Partei, Vorsitzenden des Staatsrats, **NICOLAE CEAUȘESCU** *beim Meeting der Werktätigen des Chemiekombinats — Făgăraș* **331**

C. COCIAȘU, A. DUMITRESCU

Herstellung des Methanols bei Niederdruck **339**

A. POP, L. CORMOȘ

Bestimmung des Säuregrads der Aluminium-Silikatsysteme **347**

M. DARDAN, I. UDREA

Texturveränderung des Aluminiumhydroxyds, vom Typ Bayerith, während der Warmreifung **351**

A. IONESCU

Gefügeuntersuchung der Kupferkatalysatoren durch K-Absorbtion **355**

C. LUCA, C. NEDEA, I. VOIN

Diagramm der *p*H-Spannung für das System Ni — HOH — NH_3 .... **358**

V. PĂRĂUȘANU, F. DANEȘ, O. LANDAUER

Trennungskriterien der Ionen mit ähnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften durch Diffusion in Ionenaustauschern **362**

AL. DIMIAN, O. MUNTEAN

Massenübertragung von Tropfen zur kontinuierlichen Phase in Flüssig-flüssig-Systemen **369**

V. GH. VODĂ

Anwendungen eines statistischen Kriteriums in der Chemie **375**

C. Cociașu, A. Dumitrescu: **Herstellung des Methanols bei Niederdruck**

Die Verfasser geben einen Überblick über die Industrieverfahren zur Herstellung des Methanols bei Niederdruck in Anwesenheit des Katalysators auf Kupferbasis.
Im ersten Teil werden einige theoretische Aspekte in bezug auf die Anwendung der Katalysatoren auf Kupferbasis erörtert. Fortfahrend werden die zur Zeit in der Industrie angewandten Verfahren beschrieben und untereinander verglichen und wirtschaftliche Erwägungen aufgestellt.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 6, p. 339
D.K. 661.721

M. Dardan, I. Udrea: **Texturveränderung des Aluminiumhydroxyds von Typ Bayerith, während der Warmreifung**

In der vorliegenden Arbeit werden die Texturveränderungen eines frisch gespülten Aluminiumhydroxyd-Gels, das in Wasser bei einer Temperatur von 95°C reifte, über eine längere Dauer (2 — 330 Stunden) verfolgt.
Es wurden die Adsorbtions-Desorbtionsisothermen aufgezeichnet und die Porenverteilung im Verhältns zum Halbmesser, sowohl im Adsorbtions — als auch Desorbtionszweig berechnet. Es wurde festgestellt dass durch den Vorgang der Warmreifung bedeutende Texturveränderungen stattfinden, die in der Grösse der spezifischen Oberfläche, der Form und Dimension der Poren ihren Niederschlag finden. Das Porenspektrum verengt sich durch das Schwinden der Makroporen des ursprünglichen Hydroxyds und Hydroxyde mit Poren, deren Halbmesser weniger als 300 Å misst, werden erzielt.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 6, p. 351
D.K. 541.6:546.623—36

A. Ionescu: **Gefügeuntersuchung der Kupferkatalysatoren durch K-Absorbtion**

Die Methode der K-Absorbtion ergibt interessante Informationen bezüglich der Struktur von Metallkatalysatoren auf Trägern. Die Anwendung dieser Methode im Falle des Kupferkatalysators auf Träger erweist sich als notwendig, weil keine andere physiaklische Methode schlüssige Ergebnisse in bezug auf das Gefüge dieser Katalysatoren zeitigt. Mit Hilfe der K-Absorbtionsspektren wurden Verbindungen vom Typ Cu Al_2O_4 nachgewiesen und die Wirkung des Trägers auf den elektronischen Zustand des Kupfers bestimmt.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 6, p. 355
D.K. 66.097.3:541.6

C. Luca, C. Nedea, I. Voin: **Diagramm der pH-Spannung für das System Ni—HOH—NH_3**

Es wurde das Diagramm der pH-Spannung für das System Ni — HOH — NH_3 berechnet. Mit Hilfe dieses Diagramms wird sodann das chemische und elektrochemische Verhalten des Nickels in Ammoniaklösungen erörtert. Es werden die Bereiche der Korrosion, Passivierung und Immunität des Metalls unter Voraussetzung seines elektrochemischen Schutzes festgelegt. Ferner wird der Einfluss der Ammoniakkonzentration auf die Nickelelektrode unter Umkehrbarkeitsbedingungen, im Hinblick auf deren Anwendung bei statisch-potentiometrischen Messungen erläutert.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 6. p. 358
D.K. 541.123.3

V. Părăușanu, F. Daneș, O. Landauer: **Trennungskriterien der Ionen mit ähnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften durch Diffusion in Ionenaustauschern**

Es werden die Kriterien der Trennung von Ionen mit ähnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften in ternären Systemen für Prozesse, die im Gleichgewicht und für Prozesse, die in Streuungszustand verlaufen dargelegt.
Es wird die technische Effizienz der beiden Kriterien verglichen und die Bedingungen für einen optimalen Trennungsgrad festgelegt.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 6, p. 362
D.K. 543.06:661.183,12

Al. Dimian, O. Munteanu: **Massenübetragung von Tropfen zur kontinuierlichen Phase in Flüssig-flüssig-Systemen**

Es wird die Massenübertragung vom Tropfen zur kontinuierlichen Phase durch eine Versuchsmethode untersucht, die eine Korrelation der Daten in bezug auf die Massenübertragung und der Parameter, die das Fliessen um den Tropfen kennzeichnen (Tropfengeschwindigkeit, Trennungswinkel der Grenzschicht, Gestalt und Grösse der Zone hinter dem Tropfen) ermöglicht.

Rev. Chim. **23**, 1972, nr. 6, p. 369
D.K. 66.015.23

SOMMAIRE

LES TRAVAUX DE LA CONFERENCE NATIONALE DES INGENIEURS ET TECHNICIEN

Discours du secretaire général du PCR, president du Conseil d'Etat de la Republique Socialist de Romanie **NICOLAE CEAUŞESCU** **324**

50 ANS DEPUIS LA FONDATION DU COMBINAT CHIMIQUE DE FĂGĂRAŞ

Discours du secretaire général du PCR, president du Conseil d'Etat de la Republique Socialiste Romanie **NICOLAE CEAUŞESCU** *au meeting des travailleurs du Combinat chimique de Făgăraş* **331**

C. COCIAŞU, A. DUMITRESCU

La fabrication du méthanol à basse pression **339**

A. POP, L. CORMOŞ

Détermination de l'acidité des systèmes d'aluminosilicates **347**

M. DARDAN, I. UDREA

Modification de la texture de l'hydroxyde d'aluminium du type bayeritique durant son balayage à chaud..... **351**

A. IONESCU

Etude de la structure des catalyseurs de cuivre par absorption K **355**

C. LUCA, C. NEDEA, I. VOIN:

Diagrammes tension — pH pour le système Ni — HOH — NH_3 ..... **358**

V. PĂRĂUŞANU, F. DANEŞ, O. LANDAUER

Critères pour la séparation des ions aux propriétés physico-chimiques rapprochées par diffusion en échangeurs d'ions **362**

AL. DIMIAN, O. MUNTEAN

Transfert de masse d'une goutte à la phase continue dans des systèmes liquide-liquide **369**

V. GH. VODĂ

Application d'un critère statistique en chimie **375**

C. Cociaşu, A. Dumitrescu: **La fabrication du méthanol à basse pression**

On passe en revue les procédés industriels utilisés pour obtenir le méthanol à basse pression, en présence du catalyseur à base de cuivre.

Dans la première partie, on discute certains aspects théoriques liés à l'application des catalyseurs à base de cuivre et on fait l'historique du problème. On décrit ensuite et on compare les procédés appliqués par voie industrielle, à l'heure actuelle et on fait des considérations économiques.

Rev. Chim. 23, 1972 nr. 6, p. 339
C-D. 661.721

M. Dardan, I. Udrea: **Modification de la texture de l'hydroxyde d'aluminium du type bayeritique durant son balayage à chaud**

Dans l'article, on a suivi les modifications texturales subies dans le temps (2—330 h) par un gel d'hydroxyde d'aluminium du type bayeritique, fraichement lavé et balayé dans l'eau, à 95°C.

On a tracé les isothermes d'adsorption — désorption et on a calculé les distributions de pores, en fonction du rayon, autant dans la branche de d'adsorption que dans celle de désorption. On a constaté qu'à la suite du processus de balayage à chaud, d'importantes modifications texturales se produisent, lesquelles se reflètent dans la grandeur de la surface spécifique, la forme et la dimension des pores.

Le spectre des pores se rétrécit par la disparition des macropores de l'hydroxyde initial et on obtient des hydroxydes aux pores ayant des rayons de moins de 300 Å.

Rev. Chim. 23, 1972, nr. 6, p. 351
C.D. 541.6:546.623—36

A. Ionescu: **Etude de la structure des catalyseurs de cuivre par absorption K**

La méthode de l'absorption K fournit des informations intéressantes sur la structure des catalyseurs de métal sur support. L'utilisation de cette méthode dans le cas des catalyseurs de Cu sur support est nécessaire, car aucune autre méthode physique ne peut donner des résultats concluants concernant la structure de ces catalyseurs. On a mis en évidence par des spectres d'absorption K l'existence de certains composés du type $CuAl_2O_4$, ainsi que l'effet du support sur l'état électronique du cuivre.

Rev. Chim. 23, 1972, nr. 6, p. 355
C.D. 66·097.3:541.6

C. Luca, C. Nedea, I. Voin: **Diagrammes tension — pH pour le système Ni—HOH—HN_3**

Le diagramme tension — pH pour le système Ni — HOH — NH_3 a été calculé. A l'aide de ce diagramme, on discute ensuite le comportement chimique et électrochimique du nickel dans les solutions ammoniacales. On établit les domaines de corrosion, de passivation et d'immunité du métal et les conditions de protection électrochimique de celui-ci. On discute également l'influence de la concentration d'ammoniac sur l'électrode de nickel, dans des conditions de réversibilité, en vue de l'utilisation de celui-ci dans les mesurages stato-potentiométriques.

Rev. Chim. 23, 1972, nr. 6, p. 358
C.D. 541.123.3

V. Părăuşanu, F. Daneş, O. Landauer: **Critères pour la séparation des ions aux propriétés physico-chimiques rapprochées par diffusion en échangeurs d'ions**

On établit les critères de séparation des ions aux propriétés physico-chimiques rapprochées, en système ternaire pour les processus évoluant à l'équilibre et pour les processus évoluant en régime diffusionnel. On compare l'efficience technique des deux critères et on établit les conditions dans lesquelles le degré de séparation est optimum.

Rev. Chim. 23, 1972, nr. 6, p. 362
C.D. 543.06: 661.183.12

Al. Dimian, O. Muntean: **Transfert de masse d'une goutte à la phase continue dans des systèmes liquide-liquide**

On étudie le transfert de masse d'une goutte à une phase continue par une méthode expérimentale qui permet de corréler les données concernant le transfert de masse avec celles ayant trait aux paramètres qui caractérisent l'écoulement autour de la goutte (vitesse de la goutte, excentricité, angle de séparation de la couche limite, configuration et grandeur de la zone située derrière la goutte).

Rev. Chim. 23, 1972, nr. 6, p 369
C.D. 66.015.23

LUCRĂRILE CONFERINȚEI PE ȚARĂ A INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR

În sala Ateneului Român din Capitală, au avut loc în zilele de 19—21 mai, în prezența tovarășului NICOLAE CEAUȘESCU, secretar general al Partidului Comunist Român, președintele Consiliului de Stat al Republicii Socialiste România, lucrările Conferinței pe țară a inginerilor și tehnicienilor, eveniment deosebit de important în viața intelectualității noastre tehnice.

La ședința de deschidere a lucrărilor conferinței au luat parte tovarășii Ion Gheorghe Maurer, Emil Bodnăraș, Manea Mănescu, Gheorghe Pană, Gheorghe Rădulescu, Virgil Trofin, Ilie Verdeț, Maxim Berghianu, Gheorghe Cioară, Florian Dănălache, Emil Drăgănescu, Janos Fazekaș, Petre Lupu, Dumitru Popescu, Leonte Răutu, Gheorghe Stoica, Iosif Banc, Petre Blajovici, Miron Constantinescu, Miu Dobrescu, Mihai Gere, Ion Ioniță, Vasile Patilineț, Ion Stănescu, Ion Dincă.

Au participat, de asemenea, membri ai C.C. al P.C.R., ai guvernului, conducători de instituții centrale, reprezentanți ai unor organizații de masă și obștești, renumiți oameni de știință, cadre didactice din învățămîntul superior, muncitori — inovatori.

Înscriindu-se în sfera acțiunilor care au loc în întreaga țară în întîmpinarea apropiatei Conferințe Naționale a partidului, acest forum al inteligenței tehnice românești reunește 800 de delegați și invitați din întreprinderi și centrale industriale, de pe șantierele de construcții, din agricultură și din alte sectoare ale economiei, reprezentînd pe cei peste 280 mii de ingineri și tehnicieni din România, care, prin munca lor rodnică, entuziastă în domeniul producției, cercetării, proiectării, învățămîntului, s-au dovedit a fi organic legați de popor, de năzuințele sale, profund atașați politicii partidului nostru. Analizînd activitatea desfășurată de Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor, de organismele sale din întreprinderi și județe în perioada care a trecut de la ultima conferință și pînă în prezent, s-a dezbătut multilateral, cu răspundere și competență, sarcinile ce revin în continuare cadrelor tehnico-inginerești în înfăptuirea programului de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate elaborat de Congresul al X-lea al P.C.R.

Conferința a avut un puternic caracter de lucru, stabilind sarcinile și căile practice menite să asigure creșterea contribuției inginerilor și tehnicienilor noștri la dezvoltarea și modernizarea economiei, la sporirea și perfecționarea continuă a producției materiale, la promovarea susținută a progresului tehnico-științific în industrie, agricultură și celelalte ramuri ale producției materiale, aplicarea pe scară largă a cuceririlor tehnico-științifice contemporane, introducerea și extinderea procedeelor și tehnologiilor moderne, asimilarea de noi produse și ridicarea continuă a nivelului calitativ al celor existente, organizarea științifică a producției și a muncii, valorificarea superioară a resurselor materiale și umane ale țării, creșterea eficienței activității în toate domeniile, în vederea sporirii mai rapide a avuției naționale, a venitului național.

Prezența la conferință a tovarășului NICOLAE CEAUȘESCU a constituit o expresie grăitoare a grijii și prețuirii conducerii de partid și de stat față de intelectualitatea tehnică a țării, care, în strînsă unitate cu clasa muncitoare și țărănimea, participă cu competență și responsabilitate la înfăptuirea politicii partidului, la construirea marilor obiective industriale și agricole, la ridicarea pe noi culmi a prestigiului creației tehnico-științifice românești.

Prof. ing. Constantin Dinculescu, *președintele Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor, a deschis lucrările conferinței.*

Întîmpinat cu puternice și îndelungi aplauze, cu ovații și urale, a luat cuvîntul tovarășul NICOLAE CEAUȘESCU.

Cuvîntarea secretarului general al partidului a fost urmărită cu viu și deosebit interes de cei prezenți și subliniată în repetate rînduri de entuziaste aplauze, participanții la conferință manifestîndu-și hotărîrea lor fierbinte de a înfăptui neabătut mărețul program elaborat de Congresul al X-lea al P.C.R. pentru edificarea societății socialiste multilateral dezvoltate în patria noastră.

Dînd glas gîndurilor și sentimentelor unanime de profundă recunoștință ale tuturor delegaților și invitaților la conferință, președintele Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor a mulțumit călduros tovarășului Nicolae Ceaușescu pentru valoroasele sale îndrumări, pentru aprecierile făcute la adresa activității inginerilor și tehnicienilor noștri, luîndu-și angajamentul în numele participanților ca actuala conferință să marcheze o cotitură importantă în munca desfășurată pentru promovarea noului și perfecționarea activității în toate domeniile, în așa fel încît toate cadrele tehnico-inginerești să-și aducă o contribuție sporită la dezvoltarea economică și socială a țării.

În cadrul ordinei de zi, prof. ing. Constantin Dinculescu *a prezentat Raportul asupra activității desfășurate de Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor și cu privire la sarcinile ce revin intelectualității tehnice alături de toți oamenii muncii pentru înfăptuirea programului de construire a societății socialiste multilateral dezvoltate, vast program de continuă înflorire a României adoptat de Congresul al X-lea al Partidului Comunist Român.*

Prof. ing. dr. Oliviu Rusu, *vicepreședinte al C.N.I.T. a prezentat Raportul la proiectul de Statut al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor.*

În plenul Conferinței pe țară a inginerilor și tehnicienilor a luat cuvîntul tovarășul Virgil Trofin, *membru al Comitetului Executiv al Prezidiului Permanent al C.C. al P.C.R., președintele Consiliului Central al Uniunii Generale a Sindicatelor din România.*

La dezbateri au participat un mare număr de cadre tehnice care au împărtășit din experiența lor, au analizat lipsurile care mai persistă în munca inginerilor și tehnicienilor, făcînd zeci și sute de propuneri pentru îmbunătățirea activității pe multiple planuri. Pe bună dreptate, se poate aprecia că vibranta chemare a secretarului general al partidului, adresată intelectualității tehnice românești, de a-și pune în valoare pe deplin experiența și capacitatea ei creatoare în slujba dezvoltării și modernizării producției, promovării progresului tehnic, creșterii eficienței economice, a găsit un puternic ecou în rîndul tuturor celor prezenți la conferință.

Conferința a aprobat, în unanimitate, Statutul Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor din Republica Socialistă România care definește cu claritate rolul și atribuțiile acestei organizații obștești, creînd un cadru favorabil sporirii aportului tuturor inginerilor și tehnicienilor în toate domeniile vieții economice și sociale a țării. Participanții au adoptat, de asemenea, Rezoluția Conferinței pe țară a inginerilor și tehnicienilor, document care stabilește orientările fundamentale ale activității C.N.I.T., a comisiilor sale și a cadrelor noastre tehnico-inginerești.

Trecîndu-se la ultimul punct al ordinii de zi a conferinței, s-au ales prin vot secret Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor, din care fac parte 187 de membri și 22 membri supleanți, Colegiul pentru problemele eticii profesionale al C.N.I.T., precum și Comisia de cenzori. Președinte al Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor a fost ales prof. dr. ing. Oliviu Rusu, *vicepreședinți: acad.* Ștefan Bălan, *acad.* Remus Răduleț, *dr. ing.* Iancu Drăgan, *director la Institutul de cercetări metalurgice din București,* Elena Buzescu, *inginer-șef la Fabrica de confecții și tricotaje din București, ing.* Racz Attila, *director tehnic la Combinatul minier Bălan, dr. ing.* Dragoș Toma, *director la Institutul de cercetări pentru mecanizarea agriculturii, prof. ing.* Ion Curievici, *decan al Facultății de chimie industrială din Iași, dr. ing.* Traian Mocuța, *de la Institutul de cercetări și proiectări de foraj din Cîmpina și* Ion Mioculescu, *tehnician la Centrala termoelectrică din Craiova, secretar: ing.* Ion Istoc. *Președinte al Colegiului pentru problemele eticii profesionale al C.N.I.T. a fost ales prof. ing.* Constantin Dinculescu. *Ca președinte al Comisiei de cenzori a fost ales economistul* Tristan Ionescu.

Într-o atmosferă de puternic entuziasm, conferința a hotărît să adreseze o scrisoare Comitetului Central al Partidului Comunist Român, tovarășului NICOLAE CEAUȘESCU.

Conferința s-a încheiat într-o atmosferă însuflețitoare exprimînd angajarea totală a intelectualității noastre tehnice de a contribui mai eficient, cu toate forțele, la realizarea sarcinilor cantitativ și calitativ superioare ale cincinalului, de a-și spori aportul la munca rodnică și avîntată a întregului popor, pentru îndeplinirea obiectivelor stabilite de Congresul al X-lea al P.C.R.

Cuvîntarea tovarășului

NICOLAE CEAUȘESCU

Stimați tovarăși,

Este deosebit de plăcut pentru mine și pentru ceilalți tovarăși din conducerea partidului și statului să luăm parte la Conferința inginerilor și tehnicienilor. Doresc, cu acest prilej, ca, în numele Comitetului Central al partidului, al Consiliului de Stat, al guvernului și al meu personal, să adresez celor prezenți în această sală, tuturor cadrelor tehnice din România, un salut călduros. (Aplauze puternice).

Această reuniune a reprezentanților inginerilor și tehnicienilor este chemată să dezbată sarcinile ce revin intelectualității tehnice din România în activitatea consacrată sporirii și perfecționării continue a producției materiale și creșterii eficienței economice, ridicării nivelului de civilizație și bunăstare al întregului nostru popor.

Trecînd, după eliberarea țării, la edificarea noii orînduiri sociale pe pămîntul României, partidul comunist a pus în fața întregului popor sarcina făuririi unei baze tehnico-materiale superioare, a dezvoltării accelerate a forțelor de producție, a organizării moderne a întregii economii, considerînd că de rezolvarea acestei importante sarcini depinde progresul multilateral al patriei noastre, viitorul însuși al națiunii noastre socialiste. (Aplauze puternice).

În anii socialismului au fost înălțate pe tot cuprinsul țării mii și mii de întreprinderi industriale și agricole noi, dotate cu tehnică avansată. Noile întreprinderi ridicate în toate regiunile țării au schimbat radical înfățișarea patriei noastre, au determinat modificări profunde în condițiile de muncă și de viață ale oamenilor muncii, în ridicarea gradului de civilizație materială și spirituală a întregului popor. România realizează astăzi o gamă largă de produse industriale moderne, reușește în măsură tot mai mare să asigure, din producția internă, utilarea noilor obiective economice, participă activ la diviziunea internațională a muncii. În ultimii ani, în industria noastră s-a realizat o cotitură importantă în preocuparea pentru îmbunătățirea tehnologiilor de fabricație, pentru ridicarea calității produselor, pentru autodotarea întreprinderilor, pentru crearea de utilaje și mașini-unelte cu caracteristici superioare, pentru introducerea cuceririlor științei și tehnicii moderne în producție. Cu toate acestea, trebuie spus că sîntem de abia la începutul procesului de modernizare a industriei noastre socialiste corespunzător cuceririlor revoluției tehnico-științifice mondiale.

Toate realizările înfăptuite în anii construcției socialiste sînt rodul politicii marxist-leniniste a partidului comunist, al muncii eroice a clasei muncitoare, țărănimii, a tuturor oamenilor muncii, fără deosebire de naționalitate, care aplică cu fermitate și elan în viață programul elaborat de partid — de înflorire a țării, de ridicare a bunăstării tuturor celor ce muncesc. (Aplauze puternice).

În procesul industrializării, clasa muncitoare și-a dovedit din plin energia revoluționară, spiritul de sacrificiu, talentul și capacitatea creatoare; din rîndurile ei s-au ridicat zeci de mii de inovatori și inventatori, precum și nenumărate cadre de specialiști în multe domenii tehnice.

O dată cu dezvoltarea numerică și ridicarea nivelului tehnic și profesional al clasei muncitoare, partidul a acordat o atenție deosebită dezvoltării învățămîntului tehnic, formării cadrelor de specialiști, de ingineri și tehnicieni în toate domeniile activității industriale. Se poate spune că în acești ani a fost creată o puternică intelectualitate tehnică nouă, care, împreună cu specialiștii mai vîrstnici, și-a pus întreaga capacitate și putere de muncă în slujba edificării societății socialiste în România. (Aplauze puternice, prelungite). Astăzi numărul inginerilor este de circa 12 ori mai mare decît în 1944: în întreprinderi, pe șantierele de construcții, în unitățile din agricultură, în activitatea de cercetare și proiectare lucrează circa 120 000 ingineri și peste 160 000 tehnicieni. Intelectualitatea tehnică, lărgindu-și continuu rîndurile cu noi elemente din rîndul clasei muncitoare, contopindu-se cu aceasta în muncă, în creația tehnică, a adus o contribuție de seamă la rezolvarea problemelor complexe puse de dezvoltarea și modernizarea economiei naționale, la înfăptuirea programului general de edificare a socialismului în România.

Doresc ca de la această tribună să adresez cele mai calde mulțumiri și felicitări clasei muncitoare — creatoarea industriei noi, socialiste din România — puternicului nostru detașament de cadre tehnico-inginerești care, împreună și în strînsă unitate și colaborare cu ceilalți oameni ai muncii, dau viață politicii partidului, asigură mersul ferm înainte al țării pe drumul făuririi societății socialiste multilateral dezvoltate în România. (Aplauze puternice, prelungite).

Dragi tovarăși,

Poporul român a înfăptuit măreața operă revoluționară de înlocuire a orînduirii bazate pe exploatare și asuprire cu noua orînduire socialistă, în care oamenii muncii sînt stăpîni pe avuția națională, pe roadele muncii lor, pe propriul lor destin. Trăim astăzi într-o societate superioară din punct de vedere social și politic, care asigură oamenilor muncii o viață demnă, posibilitatea manifestării plenare în conducerea treburilor țării, în întreaga viață economică-socială.

Cu toate succesele uriașe obținute în anii de după eliberare în creșterea potențialului material al țării, din punct de vedere al dezvoltării economice între România și țările avansate ale lumii, inclusiv unele țări socialiste mai dezvoltate, există încă un decalaj însemnat. Realitatea social-economică obiectivă — nivelul venitului național pe cap de locuitor, ponderea populației agrare în totalul populației, precum și alți indicatori economici — demonstrează că mai avem încă un drum lung de parcurs pentru a lichida starea de înapoiere de la care am pornit, pentru a ajunge la nivelul țărilor dezvoltate; de aceea trebuie să spunem deschis că România continuă să fie o țară în curs de dezvoltare.

Pentru lichidarea acestui decalaj, pentru apropierea cît mai grabnică de nivelul țărilor avansate din punct de vedere economic, Congresul al X-lea a pus în fața întregului popor sarcina intensificării eforturilor pentru dezvoltarea bazei tehnico-materiale a societății, modernizarea industriei și agriculturii, pentru realizarea unei economii în pas cu cele mai noi cuceriri ale științei și tehnicii mondiale, pentru valorificarea la maximum, la un nivel superior, a resurselor materiale și umane ale țării.

Practic, lichidarea decalajului care ne mai desparte de țările dezvoltate din punct de vedere economic, ridicarea României la nivelul țărilor avansate ale lumii va mai dura, probabil, cîteva cincinale — pînă în 1985—1990. Făurirea orînduirii socialiste, descătușarea energiei creatoare a maselor eliberate de exploatare și participarea acestora la conducerea societății creează premisele pentru accelerarea dezvoltării multilaterale a țării, pentru realizarea progresului rapid al forțelor de producție, al bazei materiale a societății. A făuri societatea socialistă multilateral dezvoltată înseamnă tocmai a crea o economie avansată, o industrie modernă și o agricultură intensivă de înalt randament, o știință înfloritoare care să asigure, atît dinamizarea producției materiale, cît și perfecționarea

întregii societăți, o instrucție publică largă, de un nivel ridicat — adică a asigura condiții care să permită satisfacerea plenară a nevoilor materiale și spirituale ale tuturor celor ce muncesc de la orașe și sate.

Avem toate condițiile ca programul elaborat de Congresul al X-lea să fie nu numai îndeplinit, dar chiar depășit, parcurgem astfel mai repede drumul spre lichidarea subdezvoltării. Depinde de noi toți — și în primul rînd de clasa muncitoare — de țărănime, de intelectualitate, de toți oamenii muncii, fără deosebire de naționalitate, ca România să ajungă într-o perioadă cît mai scurtă la nivelul țărilor dezvoltate. Avem o bază socială nouă, socialistă, puterea se află în mîna poporului; prin noi înșine trebuie să făurim — și vom făuri — o societate superioară! (Aplauze puternice, prelungite).

Pornind de la aceste considerente și cerințe, actualul cincinal prevede ca industria să se dezvolte într-un ritm anual de 12 la sută, astfel încît ea să-și întărească poziția conducătoare în economie, participînd în final cu aproape 65 la sută la formarea venitului național. În cursul cincinalului se vor construi circa 1 500 de întreprinderi industriale noi, urmărindu-se cu deosebire dezvoltarea rapidă a ramurilor moderne ce creează produse de valoare economică superioară, cum sînt: construcția de mașini, industria chimică și petrochimică, energetică și altele.

După cum se știe, în prezent se elaborează lucrări de prognoză menite să definească liniile orientative ale evoluției economico-sociale a țării pînă la sfîrșitul acestui secol. Ne propunem ca în deceniile următoare să creăm o industrie puternică, la nivelul tehnicii și științei moderne, care să aibă ca ramuri de bază electronica și electrotehnica, mecanica fină, construcția de utilaje tehnologice, construcțiile navale, producția de mase plastice, de fibre sintetice, energia nucleară și altele. Acordăm o mare atenție progresului rapid al agriculturii care în următoarele cincinale va trebui să asigure producții ridicate, la nivelul țărilor dezvoltate din acest punct de vedere. După cum se cunoaște, facem eforturi serioase în vederea mecanizării, chimizării, a irigării terenurilor și altor îmbunătățiri funciare.

Tot ceea ce ne propunem să realizăm este chemat să asigure înfăptuirea țelului suprem al politicii partidului nostru, al socialismului însuși — ridicarea bunăstării întregului popor, făurirea condițiilor ca omul societății noastre să ducă o viață demnă tot mai îmbelșugată. Vom face totul pentru a asigura, an de an, ridicarea bunăstării poporului nostru. (Aplauze puternice, prelungite).

Înfăptuirea programului elaborat de Congresul al X-lea — făurirea societății socialiste multilateral dezvoltate — presupune perfecționarea continuă a relațiilor socialiste de producție, a organizării întregii societăți, crearea cadrului organizatoric corespunzător pentru participarea la conducerea țării, la elaborarea și înfaptuirea politicii partidului, la desfășurarea întregii vieți sociale și economice, a tuturor categoriilor de oameni ai muncii, a întregului popor. Numai pe această bază, asigurînd unirea eforturilor întregului popor și participarea activă a tuturor categoriilor de oameni ai muncii la elaborarea politicii interne și externe, dezvoltînd democrația socialistă se poate făuri socialismul multilateral dezvoltat în România. Sînt cunoscute măsurile adoptate în ultimii ani în această direcție. Conferința Națională a partidului, care va avea loc în a doua parte a lunii iulie, urmează să facă bilanțul realizărilor de pînă acum și să stabilească noi măsuri pentru perfecționarea în continuare a organizării și conducerii economiei, a întregii vieți sociale, pentru aplicarea în viață a tuturor hotărîrilor Conferinței Naționale și a Congresului al X-lea. Procesul de perfecționare a conducerii societății, de dezvoltare a democrației socialiste, va trebui să se amplifice, să constituie o preocupare permanentă a partidului și statului nostru, acesta fiind un factor de seamă al edificării cu succes a societății socialiste, al creării condițiilor pentru trecerea la făurirea comunismului în România.

O atenție deosebită acordăm afirmării în viață a principiilor eticii și echității socialiste. Este de înțeles pentru toți că societatea pe care o edificăm trebuie să asigure o justă repartiție a venitului național, corespunzător rolului și importanței pe care diferitele categorii de oameni ai muncii o au în producția materială și în viața socială. Trebuie, de asemenea, să facem totul pentru a lichida vechile mentalități și stări de lucruri care, din păcate, se mai manifestă și se vor mai manifesta încă multă vreme și în societatea noastră. Îngrijindu-ne de dezvoltarea bazei materiale, de perfecționarea conducerii societății, de dezvoltarea democrației socialiste, trebuie să ne preocupăm de promovarea fermă a principiilor comuniste de muncă și de viață. Vom face totul ca aceste principii să devină călăuza tuturor oamenilor muncii, a fiecărui cetățean din patria noastră. (Aplauze puternice, prelungite).

Înfăptuirea măreților obiective de dezvoltare a patriei noastre pune cu acuitate problema valorificării superioare a resurselor materiale și umane ale societății. Pentru economia românească problema esențială în actualul cincinal și în cincinalele următoare este de a obține o creștere substanțială a ponderii produselor cu un grad de prelucrare superioară care înmagazinează o cantitate mai mare de muncă, de inteligență tehnică și, în același timp, duc la un consum minim de materii prime și materiale. Față de situația de astăzi, va trebui să ajungem la sporirea de cîteva ori a valorii tonei de materii prime și materiale prelucrate industrial, sau — ca să fiu mai clar — va trebui să producem asemenea mașini și utilaje încît dintr-o tonă de metal să obținem, pînă în 1980—1985, o valoare de 4—5 ori mai mare decît realizăm astăzi. Aceasta este valabil pentru toate ramurile industriale. Numai pe aceasta cale va fi posibil ca economia românească să devină realmente o economie avansată. Subliniez acest lucru pentru că dumneavoastră, intelectualitatea tehnică, împreună cu clasa noastră muncitoare, sînteți chemați să faceți totul pentru înfăptuirea acestui obiectiv. Realizarea acestui înalt grad de dezvoltare economică cere o preocupare mai intensă pentru introducerea unor tehnologii moderne în toate procesele de producție. Totodată, atingerea acestor obiective impune creșterea substanțială a productivității muncii, care reprezintă condiția hotărîtoare a eficienței economice, a sporirii produsului social și a venitului național, a ajungerii din urmă a statelor dezvoltate, atît la producția pe cap de locuitor, cît și în ce privește standardul de viață al populației. Vreau să fiu foarte explicit. Venitul nostru național pe locuitor este astăzi de circa 500—600 dolari anual. Olanda, de exemplu, are un venit național pe locuitor de circa 2 400 dolari anual. Oricît de bine am împărți noi cei 500—600 dolari, chiar dacă i-am consacra pe toți consumului — ceea ce ar însemna să condamnăm țara nu numai la menținerea situației actuale, dar chiar la regres — tot nu am putea repartiza pentru consum atît cît se poate repartiza dintr-un venit de 2 400 dolari. Deci, problema esențială, atît pentru dezvoltarea economiei, cît și pentru creșterea nivelului de trai, este creșterea rapidă a avuției naționale, a venitului național. Acest lucru trebuie să fie înțeles de noi toți — și mai ales de dumneavoastră, inginerii, care aveți un rol important în valorificarea superioară a mijloacelor materiale și umane. Trebuie să spunem că avem, în această privință, deficiențe mari. Nu se introduc încă destul de rapid tehnologiile moderne; deși avem multe inițiative cu rezultate bune, ele se generalizează greoi, chiar în întreprinderile în care au fost concepute și unde se aplică. Se întîmplă, astfel, să se producă unele motoare sau subansamble noi, mai moderne, cu o greutate de 2—3 ori mai mică decît cele vechi — dar în același timp continuă să se fabrice și produsele vechi. Se menține încă o mentalitate de grandomanie, care duce la risipirea avuției materiale a poporului. Construim încă întreprinderi supradimensionate, facem finisaje costisitoare, nejustificate. Dumneavoastră știți foarte bine că nu dimensiunile clădirii sau calitatea finisajului acesteia asigură gradul înalt al tehnologiei producției. Se impune să luăm o poziție hotărîtă împotriva unor astfel de practici negative în folosirea mijloacelor materiale și umane. Trebuie să utilizăm cu chibzuință fiecare leu. Cînd facem o investiție, cînd cheltuim un leu să ne punem întrebarea cît vom realiza ? Este inadmisibil să se cheltuiască o mie de lei și să se obțină o producție de 900 lei. Ce fel de eficiență economică ar fi aceasta ? Fără a obține la mia de lei cheltuită o producție de 3—4 ori mai mare nu se poate lichida subdezvoltarea, nu ne vom putea apropia rapid de țările avansate din punct de vedere economic. Iată o problemă ce trebuie bine înțeleasă, iată o sarcină fundamentală pe care partidul o pune în fața inginerilor și tehnicienilor, a tuturor oamenilor muncii din România!

Avem, după cum am spus, multe rezultate bune în această direcție. De aceea, apreciez că există toate condițiile pentru a lichida, într-un timp scurt, stările negative de lucruri, pentru a asigura o îmbunătățire substanțială a întregii activități economice. Aș dori să exprim convingerea mea, a conducerii de partid și de stat, că inginerii și tehnicienii vor face din această sarcină problema centrală a muncii lor. (Aplauze puternice).

Realizarea unei creșteri impetuoase și diversificarea forțelor de producție, transformarea radicală a structurii economiei țării necesită ridicarea continuă a gradului de pregătire profesională și de cultură științifică și tehnică a tuturor oamenilor muncii. În următorii 10—15 ani, pe baza dezvoltării învățămîntului de toate gradele, a măsurilor de calificare, specializare și reciclare luate de partid în întreaga economie națională, se va realiza o creștere importantă a nivelului tehnic și de cultură generală al clasei muncitoare, se va asigura o sporire considerabilă a numărului inginerilor și tehnicienilor din producție. Pe această cale se va realiza

o puternica apropiere între munca fizică şi intelectuală, între muncitori şi specialişti, care, împreună, vor constitui o uriaşă forţă dinamică a progresului material şi tehnico-ştiinţific al ţării, determinînd totodată un proces de profundă omogenizare a naţiunii noastre socialiste.

Ştiţi că astăzi cele mai multe inovaţii, cele mai multe modernizări ale proceselor tehnice şi tehnologiilor de producţie sînt rezultatul conlucrării strînse dintre ingineri, tehnicieni şi muncitori. Avem sute de mii de muncitori cu o înaltă calificare care rezolvă probleme de mare tehnicitate. Acolo unde s-a realizat o colaborare strînsă între muncitori, tehnicieni şi ingineri, s-au obţinut cele mai bune rezultate în modernizarea producţiei, în introducerea tehnologiei noi. De aceea problema atragerii largi a muncitorilor în procesul de modernizare a industriei socialiste, conlucrarea strînsă dintre ingineri, cercetători, oameni de ştiinţă şi muncitori constituie un factor hotărîtor pentru dezvoltarea economiei noastre socialiste. (Aplauze puternice, prelungite).

Îndeplinirea marilor sarcini de modernizare a economiei noastre impune ca inginerii, tehnicienii, toţi specialiştii să se afle în permanenţă acolo unde se hotărăşte soarta perfecţionării şi dezvoltării producţiei, unde-şi pot valorifica cel mai bine experienţa şi pregătirea tehnico-ştiinţifică. Inginerii şi specialiştii trebuie să-şi desfăşoare activitatea în sectoarele de concepţie, proiectare şi cercetare ale unităţilor de producţie, asigurîndu-se astfel valorificarea deplină şi cît mai operativă a rezultatelor gîndirii tehnice proprii. Aşa cum am subliniat şi la ultima plenară a Comitetului Central al partidului, trebuie să combatem în modul cel mai hotărît tendinţa unor cadre din economie de a apela în mod nejustificat la importul de licenţe, subapreciind capacitatea de creaţie a inginerilor şi tehnicienilor noştri. Este necesar să se acorde mai multă încredere inginerilor, oamenilor de ştiinţă din ţara noastră, gîndirii tehnice româneşti în soluţionarea problemelor impuse de dezvoltarea producţiei industriale şi agricole.

În aceeaşi ordine de idei, este necesar să fie combătută cu cea mai mare fermitate tendinţa care mai există la unele ministere, centrale şi întreprinderi de a folosi ingineri, cadre cu înaltă calificare tehnică în munci cu caracter administrativ, birocratic, împiedicîndu-le astfel să-şi pună în valoare pregătirea, capacitatea, în slujba progresului tehnic, a modernizării producţiei materiale. Nu aş dori să mă refer astăzi concret la vreun minister sau la vreo centrală, mai cu seamă că, într-un fel sau altul peste tot se găsesc asemenea stări de lucruri. Este necesar însă să se ia măsuri hotărîte pentru a se pune capăt practicilor la care m-am referit, pentru a nu se mai folosi în munci administrative, funcţionăreşti, oamenii de specialitate, pentru ca toate forţele tehnice să fie îndrumate spre sectoarele de cercetare, concepţie şi producţie. Aceasta constituie, de asemenea, o problemă de importanţă deosebită pentru ţara noastră şi trebuie să o rezolvăm în cel mai scurt timp. (Aplauze puternice). La Comitetul Executiv al C.C. al partidului am stabilit ca, într-o perioadă scurtă, să se prezinte propuneri pentru a se norma mai bine şi a se stabili mai precis funcţiile în care pot şi trebuie să lucreze inginerii spre a se înlătura stările negative de astăzi, şi anume încadrarea inginerilor într-un şir de funcţii administrative. Aş apela la dumneavoastră, la toţi inginerii din ţara noastră, la conducerile întreprinderilor să ajute ca această lucrare să se facă cît mai repede şi cît mai bine. Este o problemă naţională, dacă se poate spune aşa, folosirea cu pricepere şi în mod raţional a forţei tehnico-ştiinţifice a ţării; vă rog pe toţi să acţionaţi în strînsă unitate, spre a asigura înfăptuirea acestui comandament esenţial pentru progresul economic al României. Sper că vom găsi în acest sens sprijin la fiecare inginer şi tehnician, că ei înşişi vor cere să iasă din birouri, să înceteze de a-şi mai duce munca printre hîrtii. Numai cu hîrtii nu se poate face nimic! Cu hîrtii venitul naţional nu creşte cu nici o centimă — dimpotrivă, prin aceasta se consumă venit naţional. Venitul naţional se realizează în cercetare, în concepţia tehnică şi, mai cu seamă, în producţia de bunuri materiale. Acolo este locul inginerului! (Aplauze puternice, prelungite).

Inginerii, tehnicienii, toţi specialiştii trebuie să fie înflăcăraţi promotori ai tehnicii noi, să se situeze în primele rînduri ale luptei pentru modernizarea producţiei şi a procesului de fabricaţie, pentru dezvoltarea mişcării de inovaţii şi raţionalizări, pentru afirmarea noului în producţie, în tehnică, împotriva rutinei şi conservatorismului, a practicilor şi metodelor de muncă perimate care se mai întîlnesc în unele din întreprinderile noastre. Pasiunea pentru tehnică trebuie să fie un atribut esenţial al profesiei inginereşti! În istoria tehnicii româneşti sînt nenumărate exemple de ingineri şi specialişti care, deşi şi-au desfăşurat activitatea în condiţii destul de grele, au făcut prin creaţiile lor, prin pasiunea cu care au muncit, adevărate opere de pionierat în tehnică; sînt cunoscute exemplele minunate pe care le-au dat în această privinţă mulţi specialişti români — nu aş dori să dau acum nume, pentru că ar trebui să citez o listă foarte mare — dar doresc să menţionez că ei au contribuit, prin activitatea, prin opera lor la ridicarea prestigiului tehnicii româneşti, jucînd totodată un rol important pe planul promovării tehnice internaţionale. (Aplauze puternice). Aceasta presupune îndrăzneală, pasiune, dăruire noului, progresului. A desfăşura o muncă eficientă în cercetare şi în proiectarea tehnologică nu înseamnă a pune pe primul plan preocuparea pentru a scrie cît mai multe volume de literatură tehnică, care, în treacăt fie zis, uneori conţin reluări din diferite reviste de specialitate, nu înseamnă a face în fiecare lună cîte o comunicare aşa-zis ştiinţifică. De o asemenea activitate — să vă spun drept — nu prea avem nevoie; asemenea operaţiuni trebuie să le facă centrele de documentare, nu cercetătorul, omul de ştiinţă. Noi avem nevoie de oameni de ştiinţă care să realizeze procese tehnologice noi în domeniile lor de activitate, să le perfecţioneze pe cele existente. Aceasta este ştiinţă, aceasta este creaţie! Să înlocuim preocuparea pentru a realiza tomuri de hîrtii pe care nu le citeşte nimeni cu preocuparea de a concepe soluţii tehnice, redîndu-le concis prin desene, prin cifre, şi de a le aplica în viaţă. De o asemenea creaţie ştiinţifică şi tehnică avem nevoie, o asemenea creaţie vă cerem! (Aplauze puternice, prelungite). Îmi veţi permite — deşi am spus că nu voi da nume — să mă refer totuşi la un savant prezent aici, la Henry Coandă. (Aplauze prelungite). După cum ştiţi, el este printre creatorii primului avion cu reacţie; are, de asemenea, o serie de alte descoperiri în tehnică folosite în întreaga lume. Deşi a trecut de 80 de ani, el este tînăr, se poate lua la întrecere cu mulţi tineri în gîndire, în preocuparea de a descoperi noi căi pentru progresul ştiinţei şi tehnicii. (Aplauze puternice). Cu toate acestea, cred că nu veţi putea găsi la Henry Coandă — care are o activitate de peste 60 de ani în cercetarea ştiinţifică — lucrări atît de voluminoase ca ale unor tineri specialişti de ai noştri în vîrstă de-abia 30—35 ani. De ce ridic această problemă? Pentru că ea reflectă modul de a gîndi şi înţelege activitatea de cercetare şi de creaţie. Nu dezbatem acum această problemă dar, întrucît aici sînt cercetători, ingineri şi tehnicieni e bine să amintim că creaţia ştiinţifică nu se măsoară în tone sau în kilograme de hîrtie, ci în ceea ce aduce nou, în contribuţia la dezvoltarea societăţii socialiste în România, în dezvoltarea societăţii în general. De aici trebuie să pornim. Aceasta este cerinţa pe care o punem în faţa dumneavoastră, a tuturor inginerilor şi tehnicienilor. (Aplauze puternice).

Producţia industrială actuală pune pe prim plan buna organizare şi conducerea raţională a producţiei. Şi aici, pe lîngă rezultatele bune pe care le-am obţinut, avem încă o serie de neajunsuri. Cu actualele capacităţi de producţie, printr-o bună organizare, printr-o raţională folosire a maşinilor, prin modernizarea lor, putem obţine o producţie cu cel puţin 30—40 la sută mai mare decît cea care se realizează, iar în unele întreprinderi putem dubla producţia fără a cheltui un leu în plus. Iată ce rezerve uriaşe există în economia noastră, iată ce sarcini mari revin inginerilor şi tehnicienilor în calitatea lor de organizatori şi raţionalizatori ai producţiei! Am dori să se realizeze o cotitură radicală în preocuparea pentru buna organizare şi folosire a mijloacelor pe care le avem la îndemînă.

Problema productivităţii muncii, care constituie factorul esenţial al progresului societăţii, este legată şi ea de buna organizare şi raţionalizare a activităţii întreprinderilor. Pentru a realiza creşterea substanţială a productivităţii muncii trebuie să realizăm o mecanizare şi o automatizare rapidă a procesului de producţie, să trecem la maşini-agregate, la maşini complexe care să înlocuiască un număr mare de maşini, să necesite un număr mic de oameni pentru minuirea lor. Trebuie să trecem hotărît la modernizarea producţiei, la introducerea tehnicii noi, la automatizare, la folosirea mijloacelor electronice de comandă, pentru că numai pe această cale vom putea spori de 5—6 ori productivitatea muncii într-o perioadă de 10—15 ani. Aceasta este problema esenţială pentru noi — şi trebuie s-o înţelegem cu toată seriozitatea.

Toţi inginerii — aflaţi pe o scară sau alta a procesului de producţie — îndeplinesc în fond funcţii de conducere. Deci stă în puterea lor, pînă la urmă, să asigure o organizare şi desfăşurare superioară a procesului de producţie. Organele colective de conducere ale întreprinderilor şi centralelor — în care participă un număr mare de ingineri — trebuie să stabilească măsurile necesare în vederea perfecţionării întregii activităţi de organizare şi conducere a procesului de producţie în unităţile respective.

Este, de asemenea, necesar ca inginerii să acorde o mai mare atenție realizării programului de ridicare a nivelului de cunoștințe tehnice și profesionale al tuturor muncitorilor. Avem pentru aceasta toate condițiile și doresc să-mi exprim convingerea că și în acest domeniu cadrele noastre inginerești vor depune o activitate mai susținută. Desigur, va trebui mai multă preocupare și pentru ridicarea nivelului propriu de cunoștințe al inginerilor și tehnicienilor, pentru perfecționarea continuă a pregătirii lor profesionale.

Trebuie să avem în vedere că însuși în învățămîntul nostru se impun unele perfecționări. S-au luat un șir de măsuri, se acționează pentru o legare mai strînsă a învățămîntului cu producția, cu cercetarea, dar nu se poate să nu se aibă în vedere că un inginer trebuie să cunoască bine și tehnologia, și utilajele, și aparatura de automatizare și control ce se folosește și se va folosi mîine în întreprinderi.

Întreaga organizare a învățămîntului nostru trebuie să țină seama de cerințele producției. Nu poți să fii, spre exemplu, un bun inginer chimist dacă nu cunoști tehnologia, aparatura cu ajutorul cărora funcționează uzinele moderne! Nu este pentru nimeni un secret că în chimie avem încă greutăți în asigurarea funcționării întreprinderilor și complexelor moderne. Este necesar de aceea să trecem la un program unificat de pregătire a inginerilor chimiști, să lăsăm la o parte conservatorismul și să aplicăm practica universală. Să pregătim chimiști moderni, așa cum cere astăzi producția! De aceasta avem nevoie! (Aplauze puternice, prelungite). Este, desigur, necesar să discutăm, să ne consultăm; dar dacă discuțiile și consultările se transformă într-o piedică în dezvoltarea activității noastre, trebuie să le punem capăt! Discuțiile fără sfîrșit n-au nimic comun cu consultarea și cu democrația! Dimpotrivă, constituie o anarhie și anarhia trebuie lichidată cu hotărîre! Discuțiile presupun finalitate, hotăriri și acțiune. Orice tărăgănare înseamnă, de fapt, o piedică în calea dezvoltării țării — și trebuie să înlăturăm aceste piedici! (Aplauze puternice, prelungite).

M-am referit, tovarăși, la cîteva aspecte principale ale activității noastre în economie, considerînd că această conferință trebuie să contribuie la realizarea unei cotituri — dacă se poate spune astfel — în felul de a gîndi și de a acționa al intelectualității noastre tehnice, al inginerilor, tehnicienilor, al celorlalți specialiști. Numai în acest fel vom putea asigura realizarea cu succes a marilor sarcini pe care le-am stabilit pentru dezvoltarea țării noastre.

Vom sărbători, la sfîrșitul acestui an, 25 de ani de la proclamarea republicii — eveniment istoric, care marchează trecerea la edificarea socialismului în țara noastră. Sîntem în al doilea an al planului cincinal, care se realizează cu succes. Trebuie să spun că anul acesta și anul 1973 — dar în mare măsură acest an — sînt hotărîtori pentru îndeplinirea prevederilor cincinalului. Anul acesta trebuie să intre în producție un mare număr de întreprinderi și, totodată, să fie realizate proiectele și documentațiile necesare pentru investițiile întregului cincinal, pentru toate capacitățile de producție ce trebuie date în funcțiune în acești ani. Iată de ce este necesar să luăm toate măsurile pentru a asigura înfăptuirea cu succes a prevederilor planului pe 1972, să întîmpinăm a 25-a aniversare a republicii cu rezultate deosebite în toate domeniile de activitate. Ar trebui ca întreaga întrecere, întreaga activitate să se desfășoare sub semnul sărbătoririi acestui eveniment, care a deschis drumul socialismului, bunăstării și fericirii poporului nostru. (Aplauze prelungite, puternice).

Stimați tovarăși,

Realitățile complexe ale lumii contemporane, ale revoluției tehnico-științifice mondiale accentuează tot mai mult interdependența dintre popoare pe planul economiei, științei și tehnicii, necesitatea participării tot mai active a fiecărei țări la diviziunea internațională a muncii.

Aceasta impune să luăm măsuri, în primul rînd, pentru o bună specializare în producția internă a țării noastre. N-aș dori să fac iar critici, dar producem chiar la construcții de mașini, în cîteva locuri, același fel de piese și de mașini. Ce fel de specializare este aceasta? Ce fel de producție de serie se poate numi? Ce fel de productivitate se poate obține? Producem în întreprinderile Ministerului Industriei Construcțiilor de Mașini și ale altor ministere piese și mașini similare. Doresc să apreciez aici că sînt ministere care obțin rezultate bune. Aș remarca Ministerul Industriei Ușoare, care își produce aproape 90 la sută din mașinile și piesele necesare, unele de calitate foarte bună. Acesta este un lucru bun; nu acest lucru îl critic. Dimpotrivă, trebuie să facem ca toate ministerele să-și rezolve singure o parte însemnată din nevoile proprii de mașini și utilaje. Dar trebuie să realizăm și aici o specializare; dacă se creează o anumită mașină la industria ușoară, la chimie sau la un alt minister, atunci trebuie să le ajutăm să se specializeze în producerea acestora. Trebuie să realizăm, în primul rînd la noi în țară, o bună specializare și cooperare în producție. Aceasta este o problemă esențială pentru folosirea corespunzătoare a mijloacelor și cadrelor de care dispunem.

Totodată, trebuie să participăm activ la cooperarea internațională. O atenție deosebită trebuie să acordăm intensificării cooperării tehnico-științifice cu țările membre ale C.A.E.R., în spiritul programului complex adoptat la consfătuirea de la București, precum și cu toate țările socialiste. Această cooperare trebuie să devină foarte largă, să asigure un progres rapid țării noastre. Desigur, România, ca țară socialistă în curs de dezvoltare, trebuie să extindă cooperarea cu țările socialiste mai dezvoltate pentru a-și asigura un progres mai rapid pe calea dezvoltării industriei, a întregii economii. Această cooperare, în general, trebuie să asigure progresul tehnico-științific rapid al fiecărei economii naționale și egalizarea nivelurilor de dezvoltare a forțelor de producție din toate țările socialiste. Pînă la urmă se poate vorbi de o dezvoltare a colaborării pe bază de egalitate și de crearea unor condiții generale de viață demne de a se numi socialiste numai asigurîndu-se realmente un nivel egal al venitului național și al consumului țărilor socialiste. Aceasta nu înseamnă că trebuie să producem fiecare totul, ci, dimpotrivă, să mergem pe calea specializării, a producției mari. Vom ajunge astfel să grăbim dezvoltarea rapidă a fiecărei țări socialiste. Așa concepem noi și așa acționăm pentru a contribui la realizarea acestui program complex de cooperare și în C.A.E.R., și cu toate celelalte țări socialiste. (Aplauze puternice).

Fiind țară în curs de dezvoltare, este de înțeles că România promovează pe scară largă conlucrarea și întrajutorarea strînsă cu celelalte țări în curs de dezvoltare, astfel ca, împreună, să asigurăm reducerea și lichidarea decalajului care ne desparte de țările avansate, să înfăptuim progresul, bunăstarea și fericirea fiecărui popor. Așa cum a reieșit și în cursul vizitei recente pe care am făcut-o în opt țări africane, există largi posibilități pentru amplificarea și diversificarea cooperării cu aceste țări. Țara noastră dispune de anumite condiții pentru a înfăptui o colaborare tehnică, în formarea de cadre, în dezvoltarea unor ramuri de producție avansate, contribuind la o valorificare mai bună a potențialului economic al popoarelor respective, la dezvoltarea economiei lor independente. Poporul român cunoaște din proprie experiență, din îndelungata sa istorie că o națiune își poate asigura independența reală numai în măsura în care reușește să pună bazele unei economii puternice, moderne, care să-i permită să colaboreze în deplină egalitate cu celelalte țări și popoare, să-i asigure un nivel de viață tot mai ridicat. (Aplauze puternice).

Așa cum am mai spus și în alte rînduri, acționînd neabătut pentru construirea cu succes a noii orînduiri sociale pe pămîntul României, îndeplinindu-ne îndatoririle fundamentale față de poporul român, facem, de asemenea, totul pentru a ne achita cu cinste de sarcinile internaționale ce ne revin în calitate de țară socialistă, de detașament activ al forțelor progresiste, democratice, antiimperialiste. România consideră de datoria sa să participe cu energie și înalt spirit de răspundere la viața internațională, să nu precupețească nimic pentru a-și aduce contribuția la înfăptuirea aspirațiilor popoarelor de libertate, progres social și independență națională, la promovarea unor relații noi, de respect al independenței și suveranității naționale, de deplină egalitate în drepturi între toate națiunile, de abolire a politicii imperialiste de dominație și agresiune, de amestec în treburile altor state, împotriva folosirii sau amenințării cu forța în relațiile internaționale. Ne pronunțăm cu hotărîre împotriva colonialismului, neocolonialismului, a politicii de discriminare rasială, a oricăror forme de subjugare și asuprire a altor popoare, de ingerințe în treburile lor interne. Militäm pentru respectarea fermă în relațiile dintre toate țările a principiilor dreptului internațional, pentru promovarea

coexistenței pașnice între state cu orînduiri sociale diferite, pentru dezvoltarea largă a colaborării rodnice între toate popoarele, pentru destindere și pace în lume.

Considerăm că interesele supreme ale popoarelor, cauza progresului și civilizației umane dictează ca statele să se întreacă între ele nu pe planul înarmărilor, al producerii mijloacelor de distrugere, ci în dezvoltarea științei și tehnicii, în aplicarea cuceririlor cunoașterii umane în slujba bunăstării și fericirii omului, în slujba vieții, a păcii. (Aplauze puternice, prelungite).

Schimbările care au avut loc pe plan internațional, procesul de accentuare al acestor schimbări evidențiază cu putere faptul că în lumea de azi crește rolul fiecărui stat în viața internațională. Soluționarea marilor probleme ale vieții contemporane nu se poate face decît cu participarea egală a tuturor statelor lumii, indiferent de mărimea lor. De aceea este necesar să se asigure dezvoltarea activității Organizației Națiunilor Unite și a altor organizații internaționale, să se creeze condiții ca toate statele să poată participa cu drepturi egale la activitatea acestor organisme, să se poată găsi soluții corespunzătoare care să țină seama de interesele tuturor națiunilor, de interesele progresului social și păcii în lume. (Aplauze puternice).

În spiritul acestor principii a acționat și își orientează în continuare activitatea internațională România, considerînd că în acest fel ea își îndeplinește îndatoririle față de națiunea noastră socialistă, față de toate forțele care se pronunță pentru progres social, față de toate popoarele lumii, cu care dorim să colaborăm, militînd împreună pentru bunăstarea fiecăruia, pentru progresul general al omenirii. (Aplauze puternice, prelungite).

Dragi tovarăși,

Programul de dezvoltare a României pune în fața inginerilor și tehnicienilor din țara noastră sarcini însuflețitoare, măreț. Sînt create toate condițiile ca fiecare inginer, fiecare om al muncii, fiecare cetățean al patriei noastre să-și poată pune pe deplin în valoare cunoștințele, priceperea, talentul, patriotismul, dragostea de popor, devotamentul față de socialism, în slujba progresului patriei. (Aplauze puternice, îndelungate).

Sînt convins — și exprim și convingerea conducerii noastre de partid și de stat — că intelectualitatea tehnică din România, în strînsă unitate și colaborare cu clasa muncitoare, cu întregul popor, va face totul pentru a da viață prevederilor programului de dezvoltare a patriei noastre — program ce corespunde pe deplin intereselor vitale ale întregului popor, făuririi societății socialiste multilateral dezvoltate, creării condițiilor pentru victoria comunismului pe pămîntul României. (Aplauze puternice, prelungite).

Urez deplin succes lucrărilor conferinței dumneavoastră. Vă urez tuturor, întregii intelectualități tehnice, inginerilor, tehnicienilor, celorlalți specialiști, noi și mari succese în munca închinată poporului, înfloririi Republicii Socialiste România. (Aplauze puternice, urale).

Multă sănătate și multă fericire! (Aplauze puternice, prelungite. Se ovaționează îndelung pentru Partidul Comunist Român, pentru Comitetul său Central, pentru secretarul general al partidului, tovarășul NICOLAE CEAUȘESCU).

Cuvîntul tovarășului VIRGIL TROFIN

Tovarășul *Virgil Trofin* a subliniat că marile realizări ale construcției socialismului poartă în ele o parte din talentul, concepția și strădaniile inginerilor și tehnicienilor care și-au închinat activitatea măreților țeluri ale construirii noii societăți, înfloririi continue a patriei noastre socialiste.

Intelectualitatea tehnică — a spus vorbitorul — este chemată să-și consacre în continuare întreaga activitate înfăptuirii vastului program elaborat de cel de-al X-lea Congres al partidului, îndeplinirii sarcinilor reieșite din hotărîrile Comitetului Central al Partidului Comunist Român, din ampla cuvîntare rostită la conferința dumneavoastră de către secretarul general al partidului, tovarășul NICOLAE CEAUȘESCU.

Vorbitorul a menționat apoi sarcinile ce revin inginerilor, tehnicienilor, economiștilor și celorlalți specialiști, împreună cu clasa muncitoare, țărănimea, cu toți oamenii muncii la realizarea programului privind dezvoltarea, într-un ritm susținut, a industriei și a agriculturii. El a subliniat că intelectualitatea tehnică trebuie să considere ca o îndatorire patriotică, de înaltă responsabilitate, sarcina de a milita neabătut pentru însușirile cuceririlor științei și tehnicii contemporane, introducerea lor în producție, dezvoltarea rolului științei și tehnicii românești, ridicarea pe un plan calitativ superior a mișcării inventatorilor și inovatorilor. În acest context, vorbitorul a subliniat necesitatea de a se asigura o și mai strînsă conlucrare între ingineri, tehnicieni și muncitori fruntași în producție, de a combate cu toată hotărîrea orice manifestare de birocratism, precum și tendința de tărăgănare a extinderii și aplicării acestor inovații în producție.

În continuare, tovarășul *VIRGIL TROFIN* a vorbit despre necesitatea sprijinirii comitetelor oamenilor muncii pentru buna desfășurare a acțiunii de perfecționare a pregătirii profesionale a tuturor cadrelor, a muncitorilor, îndeosebi a tineretului, a tehnicienilor și maiștrilor, care au un rol deosebit în organizarea și conducerea producției.

Un domeniu important — a spus vorbitorul — în care trebuie să se manifeste din plin capacitatea cadrelor tehnice este organizarea pe baze științifice a producției și a muncii.

Printre altele, el a cerut să se acorde o deosebită atenție aprovizionării ritmice a tuturor secțiilor, lichidării muncii în asalt la sfîrșit de decadă, care atrage după sine și calitate slabă, ore suplimentare și, în unele întreprinderi, lucru în zile de sărbătoare. Trebuie să ținem seama — a spus el — de opinia muncitorilor care de nenumărate ori au criticat aceste neajunsuri, demonstrînd practic că prin rezolvarea acestor probleme care cad îndeosebi în competența cadrelor de conducere, a inginerilor, tehnicienilor și maiștrilor, planul de producție poate fi realizat și depășit, atît cantitativ, cît și calitativ.

O deosebită atenție va trebui să acorde sindicatele, comisiile inginerilor și tehnicienilor îmbunătățirii muncii politice, ideologice în rîndul intelectualității tehnice pentru dezvoltarea unei atitudini înaintate față de muncă, pentru promovarea cu consecvență a principiilor eticii socialiste. Trebuie să combatem cu toată hotărîrea superficilitatea, rutina, conservatorismul, să dezvoltăm răspunderea profesională, pasiunea, hotărîrea de a dărui întreaga pregătire și capacitate dezvoltării economice și sociale a patriei.

În continuare, vorbitorul a relevat că, împreună cu muncitorii, inginerii, tehnicienii, economiștii și ceilalți specialiști participă direct la conducerea întreprinderilor, a centralelor economice, a ministerelor, sînt consultați și iau parte activă

la rezolvarea tuturor problemelor majore care privesc dezvoltarea economică și socială a țării. Aceasta exprimă legăturile indisolubile între intelectualitatea tehnică și clasa muncitoare, hotărirea lor nezdruncinată de a înfăptui neabătut politica Partidului Comunist Român. Este deosebit de important ca, pe baza statutului care se va adopta, atît sindicatele, cît și Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor, să-și îmbunătățească permanent munca cu masa largă a intelectualității tehnice. Trebuie să arătăm că, cu toate rezultatele pozitive obținute, în activitatea sindicatelor cu inginerii și tehnicienii, se mai manifestă încă neajunsuri. Sindicatele trebuie să îndrume, să ajute și să creeze toate condițiile pentru ca inginerii, tehnicieinii, economiștii și ceilalți specialiști să ia parte activă la întreaga activitate a sindicatelor, împreună cu toți ceilalți oameni ai muncii, la rezolvarea tuturor problemelor economice și sociale din unități, la buna organizarea a întrecerii pentru îndeplinirea și depășirea planului de stat. În același timp, este necesar ca și Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor să-și îmbunătățească activitatea, să lichideze formalismul și metodele de paradă, lipsite de eficiență și rezultate concrete.

În încheiere, tovarășul *VIRGIL TROFIN* a spus: Este de datoria noastră, a sindicatelor, ca sub conducerea organizațiilor de partid, să asigurăm mobilizarea, în primul rînd, a clasei muncitoare, a tuturor oamenilor muncii la o muncă perseverentă și hotărîtă pentru înfăptuirea sarcinilor stabilite de conducerea partidului, întîmpinînd Conferința Națională a partidului și cea de-a 25-a aniversare a proclamării republicii cu noi succese în realizarea și depășirea sarcinilor planului de stat pe acest an, pentru înfăptuirea hotărîrilor adoptate de Congresul al X-lea al Partidului Comunist Român.

Scrisoarea Conferinței pe țară a inginerilor și tehnicienilor adresată

COMITETULUI CENTRAL AL PARTIDULUI COMUNIST ROMÂN, TOVARĂȘULUI NICOLAE CEAUȘESCU

Conferința pe țară a inginerilor și tehnicienilor, ale cărei lucrări s-au desfășurat în zilele de 19—21 mai a.c., exprimă adeziunea totală și atașamentul nețărmurit al puternicului detașament al intelectualității tehnice din România față de politica științifică, marxist-leninistă a partidului și se angajează solemn în fața Comitetului Central, a dumneavoastră, stimate tovarășe NICOLAE CEAUȘESCU, de a-și consacra întreaga energie și capacitate creatoare înfăptuirii grandiosului program adoptat de Congresul al X-lea al Partidului Comunist Român, de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate în patria noastră.

Intelectualitatea tehnică împreună cu clasa muncitoare, clasa conducătoare în societatea noastră, cu toți oamenii muncii a adus o contribuție importantă la rezolvarea problemelor complexe puse de dezvoltarea și modernizarea economiei naționale, la înfăptuirea programului general de edificare a socialismului în România.

Reunind reprezentanți ai intelectualității tehnice din toate ramurile economiei naționale, români, maghiari, germani și de alte naționalități, conferința a analizat într-un spirit de exigență și de mare răspundere sarcinile ce revin inginerilor, tehnicienilor, economiștilor și altor specialiști, în lumina programului stabilit de cel de-al X-les Congres al Partidului, de hotărîrile Comitetului Central al Partidului Comunist Român și a sarcinilor reieșite din expunerea făcută de dumneavoastră. Conferința a adoptat o rezoluție prin care întreaga intelectualitate tehnică se angajează cu fermitate de a-și înzeci eforturile pentru valorificarea superioară a tuturor resurselor materiale și umane ale societății, pentru folosirea rațională a capacităților de producție și a forței de muncă, reducerea consumurilor de materii prime și materiale, îmbunătățirea organizării și conducerii producției, creșterea productivității muncii, ridicarea calității producției, a rentabilității întregii activități economice, punerea în funcțiune la timp și la parametrii proiectați a noilor obiective economice. Intelectualitatea tehnică va milita neobosit pentru ridicarea continuă a nivelului de pregătire profesională și de cultură științifică și tehnică a tuturor oamenilor muncii, pentru introducerea permanentă și operativă în producție a unor tehnologii moderne, pentru creșterea substanțială a ponderii produselor cu un grad de prelucrare superioară, în scopul reducerii decalajului față de țările dezvoltate industrial.

Conferința își exprimă convingerea că ministerele, institutele de cercetări și proiectări, toate instituțiile interesate, vor examina cu răspundere problemele ridicate în cadrul dezbaterilor conferinței noastre, propunerile făcute de participanți și în spiritul indicațiilor conducerii partidului, cu participarea activă a specialiștilor, vor găsi cele mai raționale soluții pentru rezolvarea acestora.

Desfășurarea activității obștești a inginerilor și tehnicienilor, în cadrul și sub îndrumarea sindicatelor, așa cum prevede Statutul Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor adoptat de conferință, asigură condițiile cele mai propice pentru o participare activă a fiecărui cadru tehnic la înfăptuirea sarcinilor actuale puse de partid în domeniul economic, științific, social și cultural.

Asigurăm Comitetul Central al Partidului Comunist Român pe dumneavoastră, mult stimate tovarășe NICOLAE CEAUȘESCU, că intelectualitatea tehnică din țara noastră, însuflețită de ideile socialismului și de dragoste nețărmuită față de partid și popor, este hotărîtă să întîmpine Conferința Națională a Partidului Comunist Român și cea de-a 25-a aniversare a proclamării Republicii Populare Române, cu noi și importante realizări, să participe și mai activ la progresul tehnic și științific al economiei noastre socialiste, la înfăptuirea politicii interne și externe a Partidului Comunist Român, pentru ridicarea și înflorirea continuă a patriei — Republica Socialistă România.

CONFERINȚA PE ȚARĂ
A INGINERILOR ȘI TEHNICIENILOR
DIN REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

● ● ● ●

50 DE ANI DE LA ÎNFIINŢAREA COMBINATULUI CHIMIC—FĂGĂRAŞ

În ziua de 3 iunie 1972 a avut loc la Făgăraş un miting dedicat împlinirii a 50 ani de la înfiinţarea Combinatului chimic — Făgăraş.

Apărut cu 50 de ani în urmă, combinatul a schimbat milenarul peisaj natural, atingînd treptat proporţiile unei adevărate cetăţi a chimiei româneşti de la poalele Făgăraşilor.

Afirmîndu-se în lumea industrială a României din perioada dintre cele două războaie mondiale, întreprinderea făgărăşană a trăit momente de avînt, ca şi de declin specifice vieţii economice capitaliste. După eliberare, muncitorii făgărăşeni s-au integrat cu hotărîre în marele flux istoric al făuririi din temelii a unei societăţi noi, drumul spre o dezvoltare organizată şi neîntreruptă fiind deschis Combinatului chimic prin actul istoric al naţionalizării. Combinatul începe să ocupe un loc important în planurile economice ale ţării, înscriindu-se în ritmurile impuse de obiectivele primelor două cincinale şi ale planului de şase ani. În perioada cincinalului 1966—1970, combinatul cunoaşte succese deosebite, îndeplinind prevederile planului cu 107 zile mai devreme, dînd astfel peste plan produse în valoare de peste 250 mil. lei.

Ultimii ani au însemnat pentru Combinat sporuri importante de producţie de calitate superioară, darea în exploatare a unor noi capacităţi de producţie, mărirea şi modernizarea capacităţilor existente, amplificarea gamei de sortimente produse, dezvoltarea considerabilă a activităţii de export.

Produsele Combinatului chimic Făgăraş ca: îngrăşăminte azotoase, săruri anorganice, răşini şi materiale plastice de diferite tipuri, nitroderivaţi, anilină, fenol şi multe altele sînt unanim apreciate pentru calitatea lor superioară.

La cea de-a 50-a aniversare a sa, Combinatul chimic din Făgăraş s-a bucurat de înalta prezenţă a tovarăşului NICOLAE CEAUŞESCU, secretar general al Partidului Comunist Român, preşedintele Consiliului de Stat, care a făcut o vizită de lucru în judeţele Braşov şi Vîlcea. Înaltul oaspete, conducătorul partidului şi statului nostru, a fost însoţit de tovarăşii **Virgil Trofin, Ilie Verdeţ, Cornel Burtică.**

La sosirea în combinat, tovarăşul NICOLAE CEAUŞESCU, ceilalţi conducători de partid şi de stat, au fost salutaţi de directorul întreprinderii, ing. *Teodor Şuteu*, de comitetul de partid şi de cadre din conducerea combinatului. O machetă, înfăţişînd profilul actual şi cel din viitorul apropiat al combinatului, a prilejuit prezentarea unora dintre principalele realizări ale harnicului colectiv de oameni ai muncii: fabricarea unei game extrem de largi de produse chimice, atît din domeniul organic, cît şi din cel anorganic, o creştere a producţiei de aproape 15 ori din anul 1949 pînă în prezent, asimilarea a nu mai puţin de 115 sortimente noi, multe din ele exportate în 27 de ţări.

Vizita în combinat a început prin prezentarea unor utilaje şi piese de schimb produse de combinat prin autodotare, acţiune prin care chimiştii făgărăşeni au realizat importante economii valutare. În acest an, combinatul şi-a propus să realizeze prin autodotare utilaje în valoare de 15 mil. lei. Apreciind eforturile depuse în vederea realizării a numeroase instalaţii şi utilaje, tovarăşul NICOLAE CEAUŞESCU a recomandat ca experienţa acumulată să fie generalizată şi în alte combinate similare. În continuare, s-a vizitat unul dintre laboratoarele combinatului, în care au fost elaborate unele procese tehnologice originale de epurare a apelor industriale, care sînt în curs de trecere în instalaţii concepute după principii originale. Încheindu-şi vizita în laborator, tovarăşul NICOLAE CEAUŞESCU a felicitat pe cercetători pentru realizările obţinute, recomandînd, în acelaşi timp, să se treacă la aplicarea pe scară industrială a cercetărilor de laborator realizate.

S-au vizitat în continuare fabrica de răşini fenol-formaldehidice şi noua fabrică de anilină, instalaţie concepută şi realizată în cea mai mare par-

te în țară, după un procedeu original, fabrică ce a produs înalților oaspeți o inpresie deosebită.

A fost prezentată oaspeților o instalație-pilot pentru studiul unui nou procedeu de obținere a îngrășămintelor complexe. Este apreciat faptul că cercetătorii, în colaborare cu oamenii de știință de la institutele de specialitate, au obținut bune rezultate în domeniul proiectării și realizării unor instalații complexe. Apreciind rezultatele valoroase obținute în stația pilot, se hotărăște trecerea la producția industrială. Avînd în vedere că cea mai mare parte a utilajelor se poate realiza în țară, și chiar la Făgăraș, tovarășul NICOLAE CEAUȘESCU a dat indicații să se prevadă de îndată construirea unei fabrici de îngrășăminte chimice care să folosească noul procedeu experimentat de stația-pilot.

La încheierea vizitei în uzină, secretarul general al partidului a consemnat următoarele în cartea de onoare a combinatului:

„La jubileul celor 50 de ani de existență a combinatului chimic din Făgăraș, adresez acestui harnic colectiv calde felicitări pentru contribuția valoroasă pe care a adus-o la continua dezvoltare a industriei chimice românești.

Doresc tuturor muncitorilor, tehnicienilor și inginerilor multă sănătate și fericire, succese și mai mari pentru înfăptuirea politicii partidului și statului nostru".

La încheierea vizitei, pe platoul din fața combinatului a avut loc un miting jubiliar, la care au participat înalții oaspeți. Chimiști ai combinatului, reprezentanți ai locuitorilor orașului, specialiști și reprezentanți ai institutelor de cercetări, invitați din toată țara au întîmpinat cu aplauze puternice, cu ovații și urale apariția la tribună a tovarășului NICOLAE CEAUȘESCU și a celorlalți conducători de partid și de stat.

Mitingul a fost deschis de tovarășul *Constantin Drăgan*, membru al Comitetului Executiv al C.C. al P.C.R., prim-secretar al Comitetului județean Brașov al P.C.R. care a urat bun venit înaltului oaspete, tovarășului NICOLAE CEAUȘESCU, și a exprimat bucuria nemărginită a participanților la miting de a avea în mijlocul lor pe conducătorul iubit al partidului și statului.

A avut loc apoi solemnitatea înmînării unor înalte ordine și titluri ale Republicii Socialiste România.

Au fost conferite „Ordinul Muncii" clasa I Combinatului chimic — Făgăraș și titlul de „Erou al Muncii Socialiste" și Medalia de aur „Secera și ciocanul" maiștrilor *Gheorghe Gh. Maier* și *Vichențe V. Pică*.

De asemenea, s-a dat citire decretului prin care, pentru merite deosebite în muncă, cu prilejul aniversării a 50 de ani a Combinatului chimic — Făgăraș, au fost conferite ordine și medalii ale Republicii Socialiste România unor muncitori, maiștri, tehnicieni, ingineri și cadre de conducere de la Combinatul chimic — Făgăraș.

La miting au luat apoi cuvîntul ing. *Teodor Șuteu*, directorul combinatului, maistrul chimist *Vichente V. Pică*, Erou al Muncii Socialiste, muncitoarea *Ana Keseriu*, care au exprimat încă o dată bucuria de a-i avea în mijlocul lor pe tovarășul NICOLAE CEAUȘESCU, pe ceilalți conducători de partid și de stat, hotărîrea de a munci cu și mai avîntat elan, de a depăși planul de stat pe acest an în cinstea Conferinței Naționale a partidului și a celei de-a 25-a aniversări a Republicii.

Mitingul oamenilor muncii din puternica cetate a chimiei de la poalele Făgărașilor s-a încheiat în aclamațiile celor prezenți, participanții exprimîndu-și încă o dată profunda recunoștință față de secretarul general al partidului pentru ajutorul și prețioasele indicații date și, cu acest prilej, manifestîndu-și hotărîrea fermă de a traduce în viață angajamentele luate.

* * *

Cuvîntarea tovarășului

NICOLAE CEAUȘESCU

la mitingul oamenilor muncii de la COMBINATUL CHIMIC-FĂGĂRAȘ

Dragi tovarăși,

Doresc să vă adresez dumneavoastră, oamenilor muncii din Combinatul chimic Făgăraș și tuturor locuitorilor Făgărașului un călduros salut din partea Comitetului Central al partidului, a Consiliului de Stat și a Consiliului de Miniștri ale Republicii Socialiste România. (Aplauze puternice, urale).

Pentru întregul colectiv al combinatului — și cred că pentru toți locuitorii Făgărașului — sărbătorirea a 50 de ani de la înființarea acestei întreprinderi constituie un eveniment deosebit de important, pentru că ea marchează un moment de seamă atît în industrializarea țării în general, cît și în dezvoltarea industriei din Făgăraș care, în anii socialismului, a cunoscut, după cum știți foarte bine, o creștere puternică.

Cunosc realizările obținute de dumneavoastră în cincinalul trecut, în primul an al actualului cincinal — 1971 — precum și la începutul lui 1972. Într-adevăr, combinatul dumneavoastră se prezintă cu rezultate bune — nu numai cu realizarea, dar și cu depășirea planului pe anul trecut și pe primele cinci luni ale anului 1972. Pentru toate aceste rezultate bune pe care le-ați obținut în activitatea dumneavoastră, doresc să vă felicit din toată inima. Apreciez că activitatea, rezultatele pe care le-ați obținut constitue o contribuție la dezvoltarea generală a chimiei, la dezvoltarea generală a patriei noastre! (Aplauze prelungite, urale; se scandează: „Ceaușescu — P.C.R.").

Cunoașteți programul de dezvoltare a țării noastre trasat de Congresul al X-lea al partidului. Din datele publicate în presă cunoașteți cum se realizează acest program; cred că ați luat cunoștință și de faptul că în ultimele săptămîni multe colective de oameni ai muncii, multe județe — printre care, dacă nu mă înșel, și Brașovul — au considerat, avînd în vedere realizările de anul trecut și din primele cinci luni ale acestui an, că prevederile cincinalului pot fi depășite, luîndu-și în acest sens noi angajamente, atît pentru anul 1972 cît și pentru următorii trei ani. Multe colective și-au propus să realizeze cincinalul în patru ani și jumătate. (Aplauze puternice). Această inițiativă a multor colective de oameni ai muncii, a multor județe constituie un exemplu de felul în care clasa noastră muncitoare, toți oamenii muncii — români, maghiari, germani și de alte naționalități — înfaptuiesc neabătut politica partidului, sînt hotărîți să facă totul pentru a asigura lichidarea cît mai rapidă a înapoierii în care s-a găsit țara noastră în trecut, să facă astfel ca, la sfîrșitul cincinalului, să nu ne mai socotim țară în curs de dezvoltare și să putem realiza un venit național care să ne situeze în rîndul țărilor cu dezvoltare mijlocie. (Vii aplauze). Fără nici o îndoială că îndeplinirea acestor angajamente cere eforturi serioase: o mai bună organizare a muncii și folosire a capacităților de producție, creșterea eficienței economice generale, reducerea serioasă a cheltuielilor materiale de producție, ridicarea simțitoare a productivității muncii.

Putem obține o producție mai mare și mai ieftină în spațiile și cu utilajele actuale de producție. După unele calcule, putem obține o creștere de 25—35 la sută a producției globale pe întreaga țară numai prin realizarea măsurilor la care m-am referit. După cum ați aflat din presă, în ultimele săptămîni, la Comitetul Central al partidului au fost cîteva consfătuiri pe această problemă, cu cadrele din proiectare și cercetare, cu conducătorii întreprinderilor; ieri a avut loc o consfătuire cu primii-secretari și cu miniștrii. Scopul acestor consfătuiri a fost de a discuta cum să ne organizăm mai bine activitatea pentru a folosi mai gospodărește, mai chibzuit mijloacele pe care le avem la îndemînă, spre a face să crească bogăția națională, să sporească venitul național și, pe această bază, să asigurăm progresul general al patriei, creșterea mai rapidă, peste prevederile din cincinal, a nivelului de trai al întregului nostru popor. (Aplauze puternice, îndelungate). Pot să vă spun că aceste consfătuiri, cît și discuțiile care au loc în întreaga țară în diferite colective de oameni ai muncii, au evidențiat că există reale posibilități pentru a obține o îmbunătățire serioasă a întregii activități economice din țara noastră, pentru creșterea eficienței economice, pentru sporirea mai rapidă a bogăției naționale. Avem datoria ca la fiecare leu, la fiecare mie de lei pe care o investim să obținem o producție mult mai mare decît realizăm astăzi; numai așa vom asigura o dezvoltare rapidă a economiei, vom crea condițiile pentru creșterea bunăstării întregului nostru popor. (Vii aplauze).

Desigur, avem rezultate bune, producția noastră crește într-un ritm de 12—12,5 la sută; venitul național, de asemenea, a crescut anul trecut cu 12,5 la sută; dar, cu toate acestea, nu putem să nu constatăm că mai avem încă neajunsuri, că stă în puterea noastră să gospodărim mai bine mijloacele de care dispunem și să obținem rezultate și mai bune. Aceasta este astăzi preocuparea centrală a conducerii de partid și de stat — aceasta trebuie să fie preocuparea fiecărei organizații de partid județene, orășenești, a fiecărei organizații de partid uzinale, a fiecărui colectiv de oameni ai muncii, a tuturor celor ce muncesc din patria noastră. Unind eforturile tuturor, vom putea obține îmbunătățirea activității, dezvoltarea mai rapidă a economiei naționale. Avem convingerea că vom realiza aceasta, tovarăși! (Aplauze puternice, prelungite).

Am mai vizitat și în trecut Combinatul chimic—Făgăraș; cu prilejul vizitei de astăzi am constatat că el a cunoscut o dezvoltare puternică; există proiecte pentru dezvoltarea sa în continuare. În general, apreciez că ați obținut rezultate bune. Tovarășul director ne-a vorbit despre faptul că acest combinat va face totul pentru a se încadra în prevederile cincinalului pentru chimie — de a se realiza o creștere a producției cu 85—92 la sută față de 1970. Se pare însă că el a uitat de măsurile și de preocupările din ultimele săptămîni, pentru că ar fi trebuit să spună că însuși colectivul combinatului Făgăraș nu mai este mulțumit cu prevederile din cincinal. Și eu trebuie să-mi fac autocritica pentru că am subapreciat posibilitățile chimiștilor cînd am spus că în cincinal se prevede o creștere de 85—92 la sută; ei pot să dea mult mai mult. Cred că dacă o să spunem că trebuie să crească

producția cu minimum 105 la sută este încă puțin — și chimia va dovedi că poate mai mult. (Aplauze puternice, îndelungate). N-am vrut să mai stabilesc o cifră maximă, pentru că aceasta trebuie s-o fixeze chimia. Va fi 110, 115, vom vedea de ce este în stare chimia! Eu m-am referit la 105, ca minimum a ceea ce trebuie să realizăm pînă în 1975. (Vii aplauze).

Aceasta pune sarcini însemnate și combinatului dumneavoastră. Va trebui să faceți calculul corespunzător — probabil că va trebui să treceți de o producție de 1,5 miliarde, chiar 1,6 miliarde lei în 1975, avînd în vedere și ce este prevăzut în plan pentru dezvoltarea combinatului pînă în 1975. În discuțiile de astăzi am ajuns la concluzia să începem în acest cincinal construcția unui combinat de îngrășăminte de 300 mii tone, cu obligația asumată de director — și vreau să vedem dacă și dumneavoastră vă asumați această obligație — de a-l realiza în mai puțin de doi ani. Să dați un exemplu pentru toți ceilalți de ceea ce se poate face în chimie! Să coste cu cel puțin 20 la sută mai ieftin decît ne costă astăzi un asemenea combinat, iar în 1975 să producă! În aceste condiții sîntem de acord cu construirea combinatului aici. Vă angajați și dumneavoastră ? (Aplauze aprobative puternice. îndelungate).

Desigur, tovarăși, trebuie să ne așezăm și să discutăm bine ceea ce dorim să facem; să căutăm soluții cît mai economice, să scurtăm durata de dare în folosință a investițiilor, pentru că numai astfel vom putea obține creșterea eficienței. Tocmai de aceea combinatul pe care dorim să-l realizăm în acest cincinal aici, peste plan, să constituie un exemplu — avînd în vedere și faptul că sînteți unul din cele mai vechi colective chimice din România și dispuneți de capacitatea necesară să faceți acest lucru. (Aplauze puternice).

Avem în vedere să dezvoltăm în acest cincinal — mai mult decît era prevăzut — fabrica de anilină, care de-abia a intrat în producție. Poate că vom face o instalație de mare capacitate dezvoltînd mai rapid, la o scară mai mare, producția de rășini sintetice pentru a dubla, dacă nu tripla, producția ce se realizează astăzi. Deci, există posibilitatea ca, în domeniul producției necesare agriculturii, ca și al industriei bunurilor de consum, să obțineți o producție mult mai mare decît cea pe care o realizați azi.

De altfel, numai combinatul de îngrășăminte va realiza, probabil, o producție de circa un miliard de lei, dacă nu mai mult. Iată deci că, realmente, colectivului de oameni ai muncii de la Combinatul chimic Făgăraș îi revin sarcini deosebit de mari. Avem convingerea că, împreună cu organizația de partid și, desigur, cu sprijinul mai intens al ministerului și al comitetului județean de partid — care vor trebui să rezolve un șir de probleme — se vor putea soluționa în bune condiții toate problemele, iar Combinatul chimic Făgăraș va putea să devină un mare centru chimic al României. Sîntem convinși că veți realiza aceasta, tovarăși, și vă doresc succes! (Urale puternice; se scandează: „Ceaușescu-P.C.R.").

Dragi tovarăși,

Uzina dumneavoastră a fost decorată azi. Aveți doi Eroi ai Muncii Socialiste; aveți, de asemenea, un șir de tovarăși decorați. Aș dori să felicit întregul colectiv pentru Ordinul acordat uzinei, să-i felicit pe Eroi, pe toți cei decorați și să le urez lor, dumneavoastră tuturor, să munciți în așa fel încît distincțiile acordate să constituie un imbold pentru dobîndirea de noi și noi succese — astfel încît în 1975 să putem avea mai mulți Eroi la Combinatul chimic Făgăraș. (Aplauze puternice, prelungite).

Am reținut că aici lucrează circa 2 000 de femei; am constatat însă că, deși femeile reprezintă o parte însemnată din colectivul combinatului, totuși nu s-a propus nici o femeie să devină Erou al Muncii Socialiste. Eu cred că cei care au făcut propunerile nu au fost destul de obiectivi sau, mai bine zis, nu au fost destul de atenți. De aceea, aș dori să se facă propunerea ca două femei din combinat să fie distinse cu titlul de Erou al Muncii Socialiste — astfel ca săptămîna viitoare să le putem acorda acest titlu. (Aplauze puternice, prelungite).

Sperăm că pînă la sfîrșitul cincinalului veți realiza în bune condiții programul la care m-am referit, veți obține succese tot mai mari și astfel veți avea un număr mai mare de Eroi ai Muncii Socialiste. Și pentru că ne-am hotărît ca la sfîrșitul cincinalului să acordăm titlul de Erou al Muncii Socialiste și directorilor și tovarășul Șuteu poate candida la acest titlu dacă munca se va desfășura în bune condiții. (Aplauze puternice).

Aș dori să-mi exprim convingerea, a conducerii de partid și de stat, că oamenii muncii din Combinatul chimic Făgăraș vor face totul pentru a nu rămîne mai prejos decît alte colective, pentru a ocupa un loc fruntaș între combinatele chimice din România. În ce mă privește, vă urez să ocupați un loc cît mai de frunte, dacă se poate chiar primul loc. Vă doresc din tot sufletul aceasta! (Aplauze puternice; se scandează: „Ceaușescu — P.C.R.").

Dragi tovarăși,

Cunoașteți politica internațională a României, preocuparea continuă a partidului și statului nostru pentru a contribui la dezvoltarea vieții internaționale în direcția asigurării colaborării și păcii în lume.

Ne preocupă în mod deosebit dezvoltarea relațiilor cu toate țările socialiste, cu partidele comuniste, cu toate forțele antiimperialiste, pentru că pornim de la convingerea că, acționînd unite, aceste forțe pot și trebuie să exercite o influență tot mai puternică asupra dezvoltării vieții internaționale în direcția progresului și păcii. (Aplauze puternice).

Acordăm o mare atenție relațiilor cu țările care au scuturat jugul dominației imperialiste, coloniale, și au pășit pe calea dezvoltării independente. De altfel, vizita pe care am făcut-o în primăvara acestui an în 8 țări africane este o expresie a preocupărilor permanente ale statului nostru de a dezvolta relațiile cu toate țările care doresc să-și asigure o dezvoltare liberă, independentă, un progres mai rapid pe calea făuririi unei economii puternice. Noi avem ferma convingere că această colaborare constituie calea sigură pentru progresul fiecărei țări în parte, pentru lichidarea subdezvoltării, pentru mersul înainte al tuturor națiunilor pe drumul făuririi unei vieți independente, libere. (Aplauze puternice, prelungite).

În același timp, pornind de la faptul că în lume există țări cu orînduiri sociale diferite, acționăm pentru a dezvolta relațiile cu toate statele, pe baza principiilor coexistenței pașnice. Întemeiem colaborarea țării noastre cu toate statele pe egalitatea deplină în drepturi, respectul independenței și suveranității naționale, neamestecul în treburile interne, avantajul reciproc, militînd activ pentru renunțarea la forță sau amenințarea cu forța în relațiile dintre state. Astăzi se poate spune că aceste principii sînt acceptate și recunoscute larg de opinia publică și de cele mai multe state din lume; realizarea lor în viață constituie singura cale pentru a se pune capăt războaielor, pentru a se asigura progresul tuturor națiunilor. (Aplauze puternice, urale).

Așa cum am spus nu o dată, trăim într-o epocă de mari schimbări; aceste schimbări se manifestă în direcția consolidării și afirmării forțelor socialiste, antiimperialiste, a forțelor progresului. Fără îndoială că pentru a accentua acest curs, pentru a face să dispară războaiele, politica de forță, pentru a pune capăt amestecului în treburile interne, este necesar ca popoarele, forțele antiimperialiste să acționeze unite, să respingă orice încercare de amestec în treburile lor interne, să participe activ la soluționarea problemelor internaționale în interesul tuturor națiunilor lumii. (Aplauze puternice, prelungite).

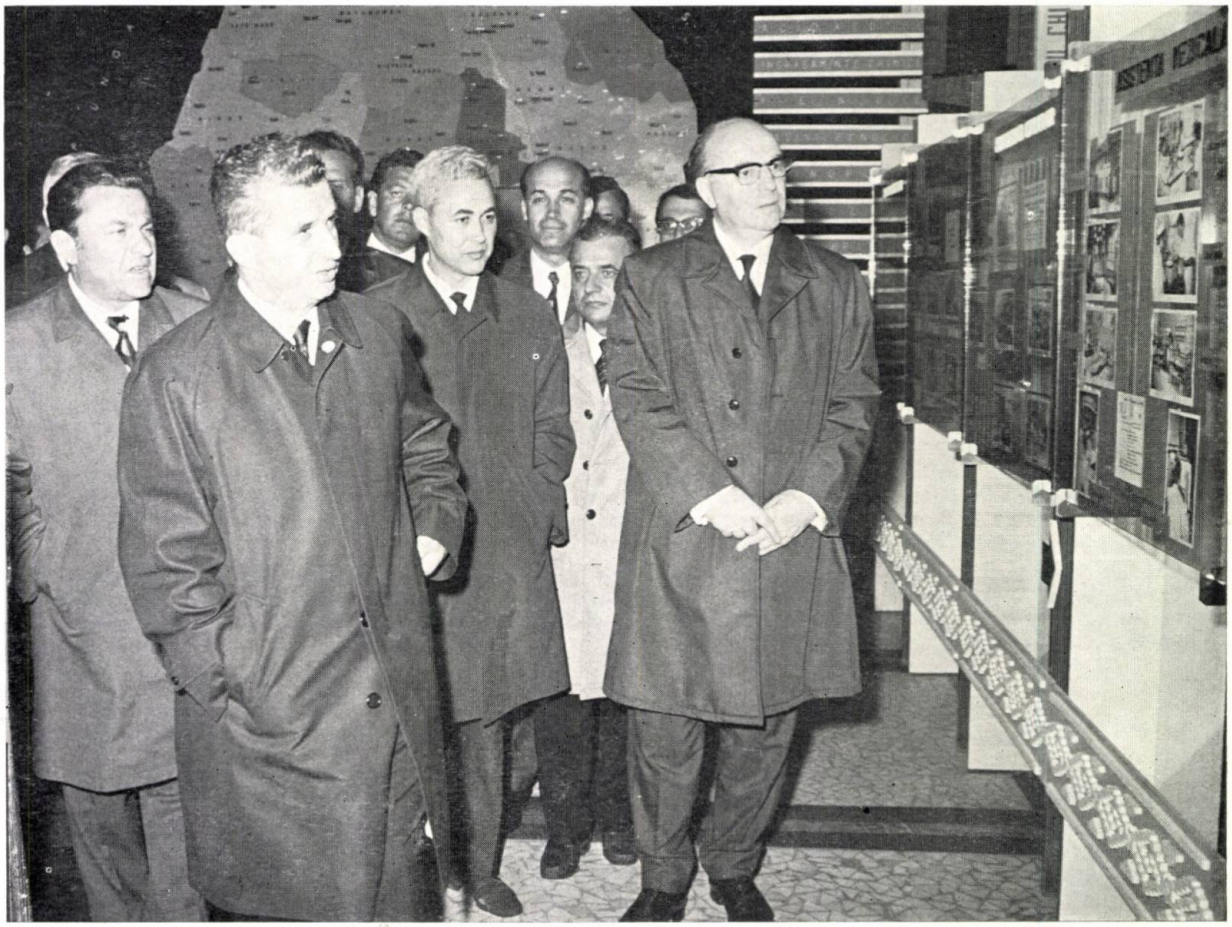
Este clar, tovarăși, că sprijinim și vom sprijini lupta popoarelor vietnamez, cambodgian și laoțian pentru a fi stăpîne pe destinele lor, pentru încetarea războiului, pentru retragerea totală a trupelor Statelor Unite din Indochina; considerăm că este necesar să se reia cît mai neîntîrziat tratativele la Paris. Propunerile Frontului de Eliberare Națională din Vietnamul de Sud reprezintă o bază pentru o soluție politică care să garanteze poporului vietnamez dreptul la dezvoltare liberă, independentă, fără nici un amestec din afară. (Aplauze puternice, prelungite).

Într-adevăr, tovarăși, trebuie să facem totul pentru a se pune capăt războaielor, vărsărilor de sînge, astfel încît să se poată trece la soluționarea marilor probleme internaționale care confruntă omenirea. Jertfe mari s-au dat în războiul care a bîntuit lumea cu aproape 30 de ani în urmă. De aceea nu putem privi nepăsători, nu putem să nu fim preocupați că astăzi în lume continuă să fie uciși oameni în război — mii și mii de femei, bărbați și copii. Este necesar să facem totul pentru ca nici un om, de pe nici un continent, din nici o țară să nu mai moară în război. Numai atunci vom putea spune că se realizează cu adevărat o politică de pace care corespunde intereselor tuturor națiunilor lumii! România este ferm hotărîtă să facă totul pentru o asemenea politică. (Aplauze puternice, urale). În spiritul acesta va continua România socialistă să acționeze în viitor! (Aplauze puternice, prelungite).

Avem ferma convingere că forțele antiimperialiste, popoarele lumii sînt destul de puternice pentru a asigura realizarea în viață a unei politici noi — a politicii de egalitate, de respect al independenței și suveranității. Aceasta va crea condițiile pentru progresul general al omenirii; totodată, aceasta va crea condiții bune pentru ca și noi să ne putem concentra eforturile în direcția dezvoltării societății socialiste în România. (Aplauze puternice, urale. Se scandează „Ceaușescu — P.C.R.").

Doresc, în încheiere, să mulțumesc pentru cuvintele adresate partidului, conducerii sale, pentru angajamentele luate aici, pentru calda manifestare cu care ne-ați întîmpinat. În toate acestea văd o expresie a voinței dumneavoastră, a întregului nostru popor, de a urma neabătut politica internă și externă a partidului, de a face totul pentru ca națiunea socialistă română să se înalțe tot mai sus pe culmile socialismului și comunismului. (Aplauze puternice, urale. Se scandează „Ceaușescu și poporul!").

Vă urez, încă o dată, noi și mari succese în activitatea dumneavoastră! Vă doresc multă sănătate și multă fericire. (Aplauze puternice, prelungite; cei prezenți la miting ovaționează minute în șir pentru Partidul Comunist Român, pentru Comitetul Central, pentru secretarul general al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu).



Consiliul de Stat al Republicii Socialiste România
DECRET
privind conferirea Ordinului Muncii clasa I Combinatului chimic Făgăraș

Pentru contribuția deosebită adusă la industrializarea socialistă, participarea activă a colectivului de oameni ai muncii din Combinatul chimic Făgăraș la opera de construire a socialismului și meritele sale în valorificarea superioară a resurselor naturale ale țării, cu prilejul aniversării a 50 de ani de la înființare,

Consiliul de Stat al Republicii Socialiste România decretează :

Articol unic. — Se conferă Ordinul Muncii clasa I Combinatului chimic Făgăraș.

Președintele Consiliului de Stat,
NICOLAE CEAUȘESCU

Consiliul de Stat al Republicii Socialiste România
DECRET
privind conferirea titlului de „Erou al Muncii Socialiste"

Cu prilejul aniversării a 50 de ani de la înființarea Combinatului chimic Făgăraș.

Consiliul de Stat al Republicii Socialiste România decretează :

Articol unic. — Pentru rezultatele remarcabile obținute în muncă și pentru contribuția personală adusă la dezvoltarea Combinatului chimic Făgăraș și la realizarea sarcinilor de plan se conferă titlul de „Erou al Muncii Socialiste" și Medalia de aur „Secera și Ciocanul" tovarășilor : Gheorghe Gh. Maier — maistru mecanic la Combinatul chimic Făgăraș, Vichente V. Pică — maistru chimist la Combinatul chimic Făgăraș.

Președintele Consiliului de Stat
NICOLAE CEAUȘESCU

SESIUNE DE COMUNICĂRI ȘTIINȚIFICE

Combinatul a organizat de asemenea o sesiune de comunicări științifice în ziua de 20 mai 1972, la care au participat tov. *Constantin Drăgan*, membru al Comitetului Executiv al C.C. al P.C.R., prim-secretar al Comitetului județean de partid Brașov, tov. *Mihail Florescu*, ministrul industriei chimice, numeroase cadre de conducere ale unor instituții centrale, institute de cercetare și proiectare, universități și institute de învățămînt superior, oameni de știință și cercetători din domeniul chimiei și industriei chimice, ingineri și cercetători din cadrul Combinatului chimic-Făgăraș.

Cu aceeași ocazie a fost deschisă o interesantă expoziție prezentînd aspecte din istoria combinatului, realizări de seamă, perspective de dezvoltare.

În cuvîntul de deschidere, directorul Combinatului chimic Făgăraș, ing. *Teodor Șuteu* a făcut o trecere în revistă a realizărilor obținute de combinat în dezvoltarea cercetării aplicative, sector în care activează nu mai puțin de 120 de cercetători. Drept rezultat al cercetărilor întreprinse, foarte adesea în colaborare cu institutele prestigioase de cercetări din țară, în primul rînd cu Institutul de cercetări chimice din București, se pot consemna peste 5500 de inovații și raționalizări, zeci de invenții, multe dintre ele premiate la saloane internaționale. Eficiența activității de cercetare este elocvent exemplificată de modul în care operează fabricile de fenol, azotat de amoniu granulat, anilină, realizate după tehnologii originale.

În cuvîntul său, tov. Constantin Drăgan, prim-secretar al Comitetului județean de partid-Brașov a dat o înaltă apreciere activității fructuoase a colectivului de oameni ai muncii din fabrică, aducînd în același timp salutul Comitetului județean de partid.

Din partea conducerii Ministerului Industriei Chimice, salutul este adus adunării festive de către tov. ministru Mihail Florescu, care aduce totodată un prinos de recunoștință acelor oameni minunați care și-au dedicat viața dezvoltării Combinatului chimic de la poalele munților Făgăraș.

De asemenea, au prezentat saluturi reprezentanți ai conducerii Institutului de cercetări chimice din București și ai institutelor de învățămînt superior din Brașov, Iași, Timișoara și București.

În cadrul sesiunii științifice, prima comunicare este prezentată de tov. *Mihail Florescu*, ministrul industriei chimice. Urmărită cu deosebit interes, comunicarea s-a referit la necesitatea folosirii intensive a instrumentelor pe care le pune la dispoziție statistica matematică în cadrul operațiilor de prognoză a industriei chimice. Bazată pe numeroase exemple practice, reale, lucrarea a constituit un îndreptar asupra modului în care trebuie îmbinată rigoarea matematică cu previziunea.

În continuare, în cadrul ședinței plenare au fost prezentate valoroase comunicări din partea unor cadre didactice și cercetători științifici ai Combinatului chimic-Făgăraș. Situate la un înalt nivel științific, lucrările prezentate au abordat probleme ale intensificării proceselor din industria chimică, ale obținerii unor catalizatori cu performanțe superioare, ale abricării unor noi produse.

În cea de-a doua parte a sesiunii de comunicări științifice, lucrările s-au desfășurat în cadrul a două secțiuni.

Prima secțiune a grupat o serie de importante lucrări tehnico-științifice prezentate atît de oameni de știință din afara Combinatului chimic-Făgăraș, cît și de cercetători făgărășeni. Este remarcabil faptul că multe din aceste ultime lucrări au fost realizate în colaborare cu Institute de proiectare și de cercetare bucureștene.

În cadrul celei de a doua secțiuni, au fost prezentate rezultate în cercetarea și activitatea politică și socială. Probleme social-umane ale întreprinderii industriale, probleme de psihologie și sociologie în activitatea combinatului, munca de partid și eficiența economică au fost discutate cu deosebită competență, analiza activității sociale din Combinatul chimic-Făgăraș, conducînd la concluzii cu caracter net de generalizare.

Sesiunea științifică jubiliară și manifestările legate de aniversarea semicentenarului Combinatului chimic din Făgăraș au constituit un exemplu viu de modul în care trebuie concepută colaborarea dintre oameni de știință și tehnicieni, astfel încît cercetarea să contribuie la dezvoltarea și perfecționarea tehnologiilor, la modernizarea produselor și a aparaturii.

ŞTIRI DIN ÎNTREPRINDERILE INDUSTRIEI CHIMICE

ÎMBUNĂTĂŢIRI CONSTRUCTIVE ŞI FUNCŢIONALE LA UPSOM

La Uzina de produse sodice—Ocna Mureş a fost realizat la începutul acestui an produsul Ionosil, urmînd ca, în curînd, să se obţină săruri de magneziu în noua instalaţie construită în acest scop.
Totodată specialiştii uzinei au adus instalaţiilor existente o serie de îmbunătăţiri constructive şi funcţionale printre care amintim: mecanizarea alimentării cuptoarelor de var, extinderea încălzirii aerului de combustie prin montarea unor noi preîncălzitoare, sincronizarea între fazele de bicarbonatare umedă şi calcinare uscată şi altele.

UN NOU BIOSTIMULATOR ROMÂNESC

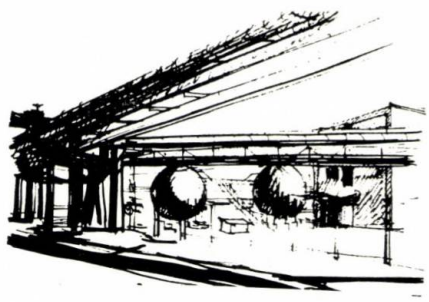
Printre produsele chimice cu eficienţă deosebită în zootehnie se numără biostimulatorii. Recent gama acestora a fost îmbogăţită cu un nou produs românesc realizat de prof. dr. chimist Simion Oeriu şi dr. chimist Ion Oeriu. Acesta a fost brevetat în urma experimentării sale cu succes în creşterea animalelor şi, îndeosebi, a păsărilor.
Biostimulatorul realizat de cei doi chimişti români se prezintă sub formă de soluţie sau de pulberi şi are ca principiu activ un derivat al acidului tiazolidin-4-carboxilic.

NOI PRODUSE CHIMICE ROMÂNEŞTI LA EXPORT

În acest an, industria noastră chimică livrează la export cantităţi sporite din produsele tradiţionale şi o serie de produse noi, cum sînt: alcooli obţinuţi prin oxosinteză, izobutanol şi octanol cu largă utilizare ca solvenţi şi intermediari în producţia plastifianţilor. România exportă, de asemenea, 3 sortimente de cauciuc sintetic: Carom 1500, Carom 1502 şi Carom 1712, fiecare cu proprietăţi diferite, noi tipuri de polietilenă produse de combinatele petrochimice din Ploieşti şi Piteşti. Grupul industrial de petrochimie Borzeşti diversifică sortimentele de polimeri sintetici oferiţi la export. Astfel, la tipurile de polistiren standard şi antişoc se vor mai adăuga şi copolimeri noi, de tip acrilonitril-butadien-stiren cu utilizări în producţia de automobile, frigidere, articole electrotehnice, conductori etc. Grupul industrial de chimie—Rîmnicu Vîlcea livrează, de asemenea, la export noi tipuri de policlorură de vinil cu marca OTVIL.
Printre alte noutăţi în comerţul românesc cu chimicale mai menţionăm livrarea alchilaminelor intermediari folosiţi de industria de sinteză organică şi a numeroase produse din clasa solvenţilor cloruraţi cu proprietăţi superioare.

EFECTUEAZĂ DIRECT OPERAŢII DE COMERŢ EXTERIOR

Institutul de proiectare tehnologică pentru industria chimică organică de bază şi petrochimică — Petrochim, Institutul de proiectare tehnologică pentru industria organică de sinteză, medicamente şi fibre chimice — Iprosin şi Institutul de proiectare tehnologică pentru industria chimică anorganică şi a îngrăşămintelor — Ipran, unităţi aflate sub îndrumarea Ministerului Industriei Chimice, efectuează direct, începînd de la 1 martie 1972, operaţiuni de comerţ exterior. Printre aceste operaţiuni se numără: engineering complet privind instalaţiile pentru industria chimică, testări şi optimizări de instalaţii, asistenţă tehnică pentru analize de oferte, elaborare de caiete de sarcini, asistenţă tehnică pentru montaje şi punere în funcţiune de instalaţii, proiecte tehnice de execuţie pentru lucrări de montaj, automatizare, construcţii de surse şi reţele de alimentare, tratări de ape etc.



C. - A. Cociaşu şi A. Dumitrescu

FABRICAREA METANOLULUI LA PRESIUNE JOASĂ

În ultimii ani s-au construit sau sînt în construcţie instalaţii pentru fabricarea metanolului la presiune joasă. Noul procedeu rezolvă cererea tot mai mare de metanol pentru obţinerea formaldehidei utilizate pe scară largă pentru producţia de răşini fenolformaldehidice şi ureoformaldehidice, a izoprenului, a explozivilor, a clorurii de metil, a metacrilaţilor, a acidului acetic etc.

În procesele convenţionale, metanolul se obţine prin trecerea gazului de sinteză (CO, CO_2, H_2), la temperaturi de 300—400°C şi presiune de 350 at, peste un catalizator binar Zn-Cr. Din cauza stării de echilibru între CH_3OH, H_2 şi CO_2, reducerea presiunii de lucru are ca efect diminuarea conţinutului de metanol în amestecul de gaze. Astfel, la 50 at formarea metanolului, practic, nu mai este posibilă, datorită concentraţiei extrem de mici a acestuia în gazele de reacţie, iar la 200 at conţinutul de metanol este de 2,4%, ceea ce implică mărirea cantităţii de catalizator. La 330 at se formează cel mult 5,5% volume metanol în gazele de reacţie, presupunîndu-se că în amestec se mai găsesc circa 25% componenţi nereacţionabili, cum ar fi, de exemplu, metanul. Lucrul la presiuni mai joase (de exemplu 50 at) presupune şi scăderea temperaturii de reacţie, dar, în acest caz, catalizatorul Zn-Cr are o activitate practic nulă.

Ideea unui nou catalizator pentru sinteza metanolului care să înlăture dezavantajele catalizatorului Zn-Cr nu este nouă. Încă din anul 1928, s-au propus catalizatori pe bază de cupru, care sînt mai activi, însă mai sensibili la otrăvirea cu compuşii cu sulf şi au o durată de viaţă redusă. Cu catalizatorul de cupru se obţine un conţinut de 2,5% metanol la 50 at şi 270°C, ceea ce demonstrează că acest tip de catalizator este de circa 1000 ori mai activ decît cel de Zn-Cr.

În tabela 1 se prezintă o listă a unor lucrări efectuate cu unii catalizatori pe bază de cupru. Parte din lucrări au stat la baza elaborării unor procedee industriale în Japonia [8, 9, 12, 15] şi Polonia [16—21], dar care au dezavantajul că lucrează la presiuni de peste 150 at.

Imperial Chemicals Industries a întreprins, din anul 1958, cercetări pentru obţinerea metanolului la presiune joasă, în prezenţă de catalizatori pe bază de cupru. Lucrările au fost facilitate de faptul că în anul 1950 s-a obţinut un gaz de sinteză lipsit de sulf prin reformarea benzinei uşoare [39].

Noul catalizator ternar (Cu-Zn-Cr) are o activitate bună la temperatura de 270°C şi prezintă avantajul că inhibă reacţia de metanizare foarte exotermă:

$$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O \quad \Delta H^\circ_{298} = 39{,}4 \text{ kcal}$$

care nu este dorită şi are loc la procedeele ce folosesc catalizatori Zn-Cr [40, 41], respectiv presiuni şi temperaturi ridicate.

Prezenţa CO_2 în concentraţie mai mare în gazul de sinteză este avantajoasă [28, 29].

La utilizarea metanului drept materie primă pentru obţinerea gazului de sinteză, se impune reţinerea sulfului şi adăugarea unei cantităţi de CO_2 din surse externe (varianta stoichiometrică), înainte sau după cuptorul de cracare, pentru a echilibra bilantul de carbon, deoarece gazul de sinteză va conţine o mare cantitate de hidrogen. Este necesară menţinerea unui conţinut cît mai redus de metan în gazul de sinteză, deoarece orice exces de metan are ca efect pierderea de reactanţi (CO, CO_2, H_2), şi deci o scădere a randamentului, deoarece reacţia de formare a metanolului este

$$CO + 2H_2 = CH_3OH$$

$$CO_2 + 3H_2 = CH_3OH + H_2O$$

Dacă nu există CO_2 disponibil, se lasă instalaţia ca atare (varianta nestoichiometrică). În acest mod, întreaga cantitate de gaz ce trebuie îndepărtată ca urmare a excesului de hidrogen se va utiliza drept combustibil, pentru reformare. În această variantă, costurile de exploatare vor fi mai mari decît în cazul unei instalaţii, care utilizează CO_2 dintr-o sursă străină, din cauza consumului suplimentar de energie provenit de la compresia cantităţii suplimentare de gaz de sinteză la 50 at. Se pot introduce în circuit şi gaze bogate în CO, dacă acestea sînt disponibile pe platforma industrială pe care este amplasată instalaţia de metanol. La procedeele convenţionale, consumul de energie, din cauza presiunilor înalte, este mult mai mare, şi lipsa unei surse de CO_2 are consecinţe mai mari decît procedeul la presiune joasă, mărindu-se în acest caz şi costurile.

Utilizarea gazului de sinteză obţinut prin reformarea benzinei uşoare nu impune adăugarea de CO_2, deoarece are o compoziţie potrivită pentru sinteza metanolului.

Din cauza presiunilor de lucru mai scăzute realizate în acest procedeu, se obţine pe trecere o conversie mai mică de metanol, ceea ce are ca efect micşorarea creşterii de temperatură în stratul de catalizator,

Tabela 1

UNELE LUCRĂRI PRIVIND CATALIZATORII PE BAZĂ DE CUPRU PENTRU SINTEZA METANOLULUI

Autor	Anul	Catalizator	Compozjția gazului de sinteză	Presiunea, at	Temperatura, °C	Bibliografie
Fenske și Frolich	1928	Cu,Zn,Cr sau Al	CO,H_2	înaltă	300—350	1
I. G. Farbenindustrie	1929	Cu,Mg. etc.	CO,H_2	joasă	100—250	2
Prospekhov și alți autori	1930—1937	Cu,Zn,Cr	CO,H_2	30—40 și	200—300	3—7
Japan Gas Chemical Co.	1930	Cu,Zn,Cr	CO,H_2	înaltă	300	8,9
Degussa	1942	Cu,Cr,Ca etc.	CO,H_2	20—80	200—375	10
Ipatiev și Monroe	1945	$Cu\text{-}Al_2O_3$	CO_2, H_2	înaltă	263—476	11
Japan-Hydrogen Industries Co.	1952	Cu,Zn,Cr	CO,H_2	50—100	200	12
C. Natta și colab.	1955	Cu,Zn,Cr	CO,H_2	înaltă	300—350	13,14
H. Fujita și colab.	1962—1963	Cu,Zn,Cr	CO,H_2	înaltă	280	15
W. Kotowski și E. Blasiak	1962—1966	Cu,Zn,Al	CO,CO_2H_2	înaltă	220—300	16—21
T. Eguchi	1962	Cu,Zn,Cr	CO,H_2	înaltă	270	22
Brevet Franța 1.366.966	1962	Cu,Zn,Cr	CO,CO_2,H_2	1—350	200—300	23
Power Gas Corp.	1963	Cu,Zn,Cr	CO,H_2	?	250—300	24
Sistozvanov și colab.	1964	Cu,Zn,Cr și adaos	CO,CO_2,H_2	înaltă	180—260	25
Kravcenko și colab.	1967	Cu,Zn,Cr	?	?	?	26
S. Tsuchya și T. Shila	1965—1967	Cu,Zn,Cr	CO,H_2	joasă	250	27
ICI	1965—1967	Cu,Zn,Cr	CO,CO_2,H_2	50	270	28—29
ICI	1968	Cu,Zn,Cr	CO,CO_2,H_2	7,13—102	300	30
ICI	1969	Cu,Zn,Al	CO,CO_2,H_2	50	215—220	31
Bondar și colab.	1969	Cu,Zn,Cr cu adaos	CO,CO_2,H_2	?	?	32
Chimie Development International	1969	Cu,Zn,Cr	CO,CO_2,H_2	130	270—350	33
Mettalgeselschaft A.G.	1969	Cu,Zn,Cr	$CO + H_2$	160	240—270	34
Mettalgeselschaft A.G.	1969	Cu,Zn,Cr,Al	$CO + H_2$	100	230	35
Mettalgeselschaft A.G.	1969	Cu,Zn,Cr,Al	CO,CO_2,H_2	80	230	36
J. F. Pritchard and Co.	1970	Cu,Zn Al	CO,CO_2H	?	140	37
Catalysts and Chemicals Inc.	1970	Cu,Zn,Al	$CO + H_2$	141	204—293	38

reducerea supraîncălzirilor și prelungirea vieții catalizatorului.

Etapele de sinteză a metanolului sînt similare cu cele de la sinteza amoniacului.

La obținerea gazului de sinteză pentru metanol, se va ține seamă de reducerea cheltuielilor de comprimare prin creșterea presiunilor de reformare pînă la o limită permisă de echilibrul termodinamic al reacției endoterme de formare a gazului de sinteză, care este, după cum se știe, favorizată de presiuni cît mai scăzute.

Pentru comprimarea gazului de sinteză se utilizează compresoare centrifugale, în locul celor cu piston, cu scăderea corespunzătoare a investițiilor, a cheltuielilor de exploatare și de întreținere.

În cazul procedeelor de înaltă presiune, compresoarele centrifugale pot fi utilizate numai în instalațiile mari, de peste 600 t/zi metanol. Utilizarea acestora la capacități mai mici este limitată de volumul de gaze supuse comprimării. În cazul presiunilor scăzute de sinteză, această limitare se extinde pînă la capacitățile 150 t/zi metanol.

Pentru antrenarea compresoarelor centrifugale, se utilizează, în locul motoarelor electrice, ca în cazul compresoarelor cu piston, antrenarea cu turbină de abur de înaltă presiune, rezultat din instalație, ceea ce duce la o scădere corespunzătoare a costului energiei.

Aburul este folosit succesiv în mai multe trepte. Aburul de înaltă presiune se utilizează pentru acționarea turbinei compresorului de gaz de sinteză; aburul de medie presiune pentru comprimare, pompe, ventilatoare și secția de reformare și, în fine, aburul de joasă presiune în secția de distilare.

Prin această schemă se obține un grad avansat de recuperare a energiei gazului metan utilizat în proces, ceea ce duce la economii în costul de fabricație. În afară de aceasta, căldura este transformată în energie mecanică, cu un randament de circa 90% în totalitatea procesului. Astfel, energia de comprimare necesară este mai mică la procedeele de presiune joasă, decît la procedeele de presiune înaltă, și anume de aproximativ 170 kWh/t metanol, în loc de 430 kWh/t, pentru compoziții comparabile ale gazelor și presiunilor de aspirație.

Compresoarele centrifugale sînt compacte, sigure și relativ ieftine. În locul acestora se pot folosi, cu cheltuieli mai mari însă și compresoare cu piston, care sînt preferate atunci cînd în instalațiile de presiune ridicată cantitatea de gaz ce trebuie comprimată este prea mică pentru a se utiliza compresoare centrifugale. La înlocuirea acționării electrice cu acționare cu abur se obțin economii mai mari, totuși aceasta nu poate fi folosită la instalațiile mici de presiune ridicată, fiind indicată foarte bine pentru instalațiile mari. Din acest motiv, s-a căutat să se adapteze procedeul la o presiune suficient de joasă pentru a se putea folosi un compresor centrifugal, într-o instalație de 300 t/zi metanol, sau chiar ceva mai mică (150 t/zi).

Instalațiile pentru sinteza metanolului la presiune joasă se compun din secțiile de: reformare cu abur

a benzinei sau metanului, sinteză la presiune scăzută și distilare.

Procedeul Imperial Chemical Industries [39—57]

Ca urmare a cercetărilor întreprinse de I.C.I. în anul 1966 s-a construit o instalație experimentală de 330 t/zi metanol (fig. 1), avînd următorii parametrii: productivitatea catalizatorului 0,2—0,5 kg metanol/l catalizator și oră; presiunea de sinteză 50 at; temperatura de sinteză 270°C; conținutul de metanol în gazele reacționate 2—3%.

Secția de reformare poate face parte integrantă din instalație sau gazele de sinteză pot fi luate din exterior.

Materia primă este preîncălzită și amestecată cu abur de presiune medie, supraîncălzit, și se trece peste un catalizator de reformare, pentru obținerea gazului de sinteză. În cazul cînd cuptorul de reformare este proiectat special pentru sinteza metanolului, el trebuie să producă un gaz cu un conținut scăzut de metan (1—3%) și să asigure aburul de 40—60 at, necesar pentru antrenarea compresorului centrifugal de gaze proaspete și a compresorului de recirculare. Presiunea vaporilor se poate menține la o presiune atît de joasă deoarece energia de compresiune pentru acest procedeu este neînsemnată, față de cea la presiune înaltă, care lucrează cu abur la 100 at, din cauza unui bilanț energetic neechilibrat.

Gazul de sinteză se comprimă într-un compresor mic, la 50 at (în cazul compresoarelor cu piston s-ar utiliza două) și ajunge în circuitul de sinteză, format dintr-o suflantă rotativă, coloană de reacție cu schimbător de căldură, răcitor și separator. Aburul epuizat de la comprimare fie că este returnat la instalația de reformare catalitică, pentru a fi folosit ca abur de presiune medie la obținerea gazului de sinteză, fie că este trecut la compresorul de circulație, pentru a fi utilizat la antrenare sau la distilare. Înainte de a intra în reactor, cea mai mare parte a gazului de sinteză (circa 80%) trece printr-un preîncălzitor, pentru a ridica temperatura la 200°C.

Reactorul de sinteză al metanolului este de o concepție nouă, foarte simplu, dar mai mare decît la instalațiile obișnuite (diametrul 4,5 m), din cauza volumului mai mare de gaze ce se prelucrează. Spre deosebire de tipul de reactor care lucrează la presiune înaltă, noul reactor, din cauză că operează la presiune mică și temperatură joasă, este un rezervor cu perete cald. Schimbătorul de căldură se găsește în afara reactorului. Catalizatorul este așezat într-un singur strat, pe un suport de material inert. Temperatura din stratul de catalizator se controlează prin injecție cu gaz de sinteză rece (circa 20%), introdus printr-un sistem original de distribuitoare direct în strat și care produc pierderi mici de presiune.

Totodată, aceste dispozitive asigură o bună amestecare a gazelor, eliminînd pericolul distrugerii unuia dintre componenții catalizatorului, ca la procedeul clasic.

Pentru schimbarea catalizatorului și înlăturarea timpilor morți, s-a prevăzut un dispozitiv mecanic, pentru încărcarea acestuia, format dintr-un elevator acționat electric, care pe la capătul de jos se umple dintr-un rezervor de depozitare, iar la capătul de sus se golește în alt rezervor, de unde se aprovizionează reactorul continuu.

Gazele rezultate din reactor la temperatura de 280°C sînt răcite cu ajutorul gazelor ce intră în acesta. După răcire au loc condensarea și separarea metanolului brut. Gazele recondensate, în amestec cu gazele proaspete, sînt recirculate în reactor. Se menționează faptul că gradul de recirculare a gazelor reacționate este aproape dublu față de procedeele la presiune înaltă (2—3% față de 4—5% metanol în gazele reacționate). Acest neajuns este parțial compensat prin căderea de presiune, mai redusă prin reactor.

Metanolul brut (circa 75%) este trecut printr-un evaporator rapid, în care are loc degazarea. Gazele

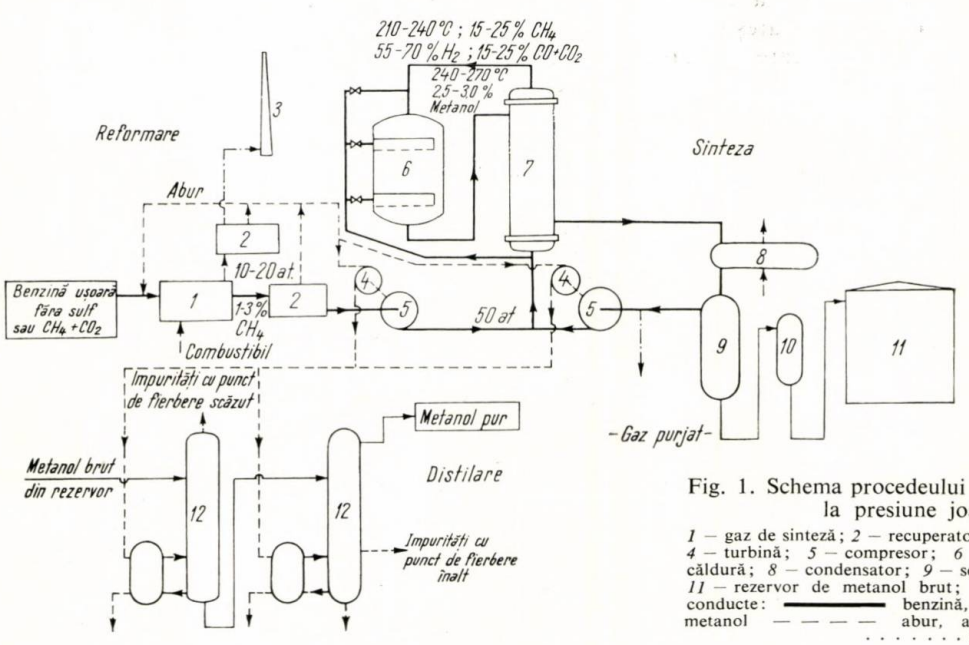


Fig. 1. Schema procedeului de fabricare a metanolului la presiune joasă — I.C.I.:

1 — gaz de sinteză; *2* — recuperator de căldură; *3* — coș industrial; *4* — turbină; *5* — compresor; *6* — reactor; *7* — schimbător de căldură; *8* — condensator; *9* — separator; *10* — vas de detentă; *11* — rezervor de metanol brut; *12* — coloană de fracționare; conducte: ——— benzină, gaz de sinteză etc.; ——— metanol — — — — abur, apă —·—·—·— combustibil ····· în purități.

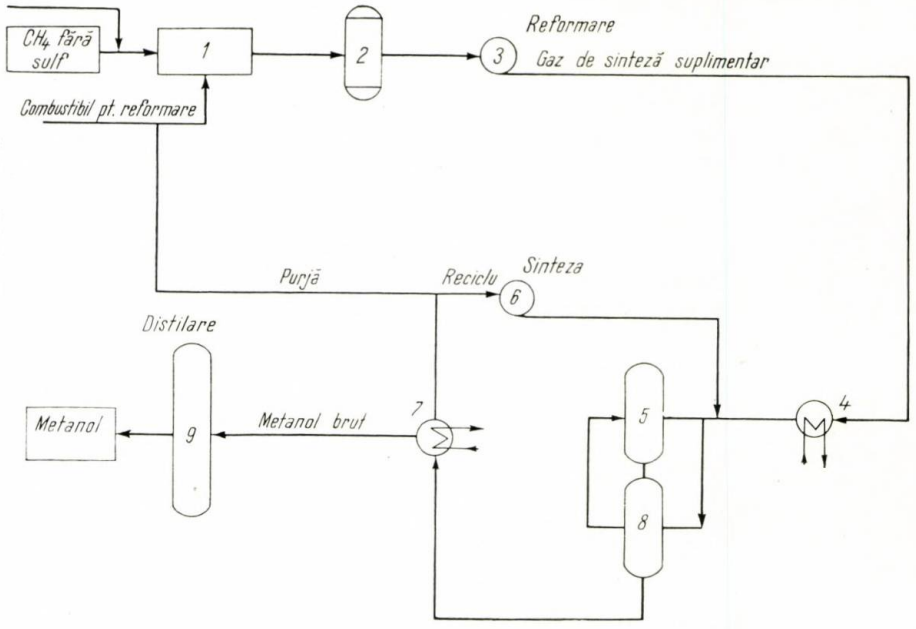


Fig. 2. Schema procedeului de fabricare a metanolului la presiune joasă Pritchard:

1 — gaz de sinteză; *2—8* recuperatoare de căldură, răcire, evacuarea condensatului; *3* — turbocompresor pentru gazul de sinteză; *4—7* condensatoare; *5* — reactor; *6* — compresor pentru reciclu; *9* — coloană de fracționare.

reziduale, formate din metan, hidrogen, oxid de carbon și azot, sînt purjate continuu și se utilizează drept gaz de încălzire la reformare, sau ca sursă de hidrogen pentru desulfurarea benzinei ușoare.

Metanolul obținut are o puritate ridicată, impuritățile fiind de ordinul p.p.m., din cauza selectivității ridicate a catalizatorului și a faptului că se lucrează la temperaturi mai joase.

Secția de distilare are două coloane. În prima coloană (de stabilizare) se separă impuritățile ușoare (eter metilic, esteri, cetone, carbonil de fier etc.) care se ard drept combustibil, iar în a doua coloană (de rafinare) apa, (prezentă în proporție directă cu conținutul de CO_2 al gazului de sinteză) și un amestec de alcooli superiori, ca fracțiune laterală.

Distilarea metanolului se poate realiza și cu o singură coloană, cînd produsul se utilizează la fabricarea formaldehidei. Atunci cînd se urmărește obținerea unui produs de înaltă puritate, care să corespundă exigențelor oricărei norme, se poate utiliza o a treia coloană.

Metanolul finit are o puritate de peste 99,9%, un timp de oxidare cu permanganat de peste 60 min și, la cerere, sub 0,003% greutate aldehide și cetone.

Instalația este exploatată cu ajutorul unui computer, care determină valoarea de poziție a unor regulatoare pentru principalele variabile ale procesului (catalizator, temperatură, viteza gazului și a vaporilor etc.). Reactorul este prevăzut cu termocupluri, care controlează eficacitatea sistemului de răcire, iar compoziția gazului se determină cu un cromatograf, plasat pe circuit. Întreaga instalație este condusă de un număr redus de operatori.

Procedeul Pritchard-Catalysts and Chemical Incorporated [58—63]

Firmele J. F. Pritchard and Company și Catalysts and Chemical Incorporated au obținut rezultate bune cu catalizatorul C 79 pe bază de cupru, zinc și aluminiu care lucrează la temperaturi între 200 și 300°C și presiuni de 40—350 at. Acest catalizator a înlocuit în cîteva instalații catalizatorul clasic, obținîndu-se, fără modificări, o mărire a capacității cu 15—20%.

Se precizează că această limită se datorește unor factori mecanici — capacitatea compresorului, a cuptoarelor de reformare etc. În acest procedeu (fig. 2), gazul de sinteză de la secția de reformare este trecut peste catalizator, cu formare de metanol. Instalațiile de metanol lucrează cu reactoare cu mai multe straturi adiabatice, cu răcire intermediară de gaze reci (tip „quench"). Cantitatea de căldură formată în reactor depinde de presiunea din sistem. Lucrîndu-se la presiuni joase, cantitatea de căldură va fi mică și deci temperatura de lucru mai joasă. Gazele care rezultă din reactor se răcesc, și metanolul brut se condensează. O parte din gazele necondensate se utilizează pentru menținerea unei proporții constante de inert la sinteză, iar altă parte se comprimă cu ajutorul unui compresor și se amestecă cu gazul de sinteză.

La procedeul Pritchard, raportul H_2:CO este 10 sau ceva mai mare, pentru a se atinge randamentul maxim.

Viteza de reacție este proporțională cu viteza de adsorbție a hidrogenului și oxidului de carbon pe catalizator. Din cauză că hidrogenul se adsoarbe mai lent decît oxidul de carbon, este necesară o proporție mai mare a acestuia în amestecul de gaze și, respectiv, o presiune mai mare, pentru atingerea unei viteze de adsorbție egală cu cea a oxidului de carbon.

În procedeul Pritchard, un slab conținut de bioxid de carbon duce la o pierdere accelerată de activitate a catalizatorului. Din acest motiv, se menține raportul CO: CO_2 sub 5.

Metanolul obținut după distilare are o puritate foarte avansată.

Procedeul Lurgi [63—68]

Lurgi Geselschaft a elaborat un procedeu de fabricare a metanolului la presiune joasă, în care

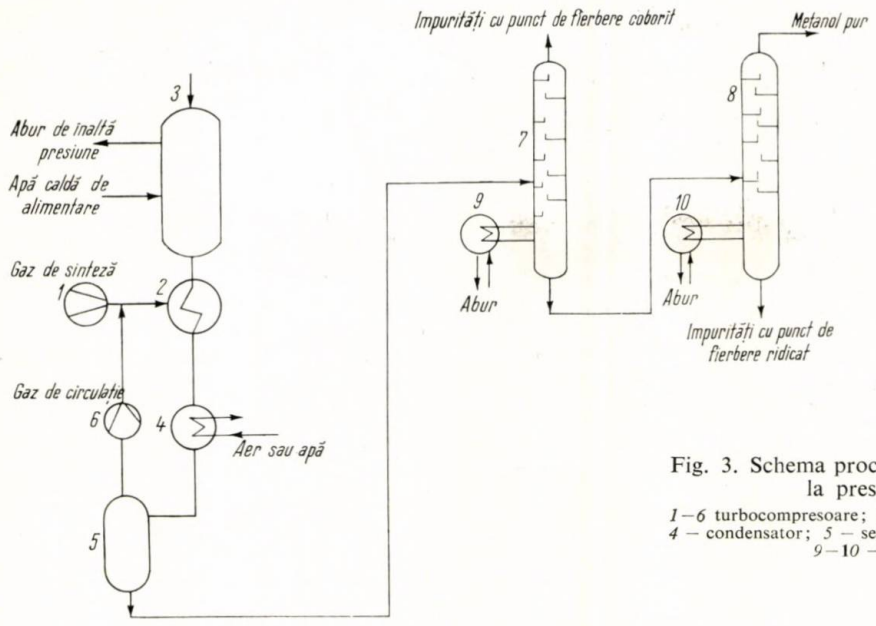


Fig. 3. Schema procedeului de fabricare a metanolului la presiune joasă — Lurgi:
1—6 turbocompresoare; *2* — schimbător de căldură; *3* — reactor; *4* — condensator; *5* — separator; *7—8* — coloane de fracționare; *9—10* — coloane refierbătoare.

CO, CO_2 și H_2 obținut din diverse materii prime (combustibil lichid, reformare gaz metan, gaz de rafinărie sau alt gaz rezidual) se convertesc la temperaturi de 200—300°C și presiuni de 30—50 at, în prezența unui catalizator pe bază de cupru.

Principiul metodei se vede în figura 3. Gazele se comprimă cu ajutorul unui turbocompresor, înainte de a fi amestecate cu gazele recirculate. După ce trece printr-un schimbător de căldură, amestecul intră în reactorul, proiectat special pentru a permite un tratament blînd al catalizatorului, ce se menține la o temperatură constantă, prin tratarea convenabilă a gazului de alimentare, pentru a împiedica reacțiile secundare. Construcția reactorului permite schimbarea catalizatorului în toate condițiile de operare. Căldura degajată în reacția de formare a metanolului se utilizează la obținerea aburului de înaltă presiune (40 at), cu un grad de utilizare de 1—1,3 t/t metanol, care după o supraîncălzire se utilizează pentru acționarea turbocompresorului și apoi în secția de distilare.

După ce părăsește reactorul, gazul cu conținut de metanol se răcește în cel de al doilea schimbător de căldură cu gazul de recirculare și apoi în condensator, cu aer sau apă.

Metanolul brut care se condensează se trimite într-un separator, unde se separă de gazul nereacționat ce este recirculat în reactor cu ajutorul unui turbocompresor. Metanolul brut de la separator se purifică prin distilare într-un sistem cu două coloane, În prima coloană, la partea superioară se separă produșii cu punct de fierbere mai coborît, eterul etilic, formiatul de metil și alte impurități, în timp ce în a doua coloană, pe la baza ei are loc eliminarea apei și a compușilor cu punct de fierbere ridicat, iar pe la partea superioară metanolul pur.

Coloanele refierbătoare (9+10) se încălzesc cu abur de joasă presiune.

În funcție de materia primă folosită, metanolul brut conține 2,5—14% apă, 0,01—0,05% eter metilic și 0,02% alcooli superiori.

După rectificare, metanolul are o puritate de 99,9—99,95%, cu un conținut de maximum 0,02% apă și intervalul de fierbere de 0,5°C. Proba cu permanganat durează minimum 60 min.

În cazul utilizării ca materie primă a metanului, se poate adăuga bioxid de carbon. Pentru aceasta, amestecul de metan cu abur și bioxid de carbon se convertește în gaz de sinteză într-un cuptor tubular, obținîndu-se un raport: $(H - CO_2)$: $(CO - CO_2)$ de 2,2. Dacă nu se dispune de o sursă exterioară de bioxid de carbon, pentru atingerea raportului stoichiometric, acesta se poate recupera din gazele reziduale de la cuptorul tubular, după comprimare.

Cînd se operează fără adaos de bioxid de carbon nestoichiometric, gazul de sinteză obținut are un raport $(H_2 - CO_2)$: $(CO + CO_2)$ de 3: 1, cu un exces de hidrogen, care se poate separa într-o instalație suplimentară, sau se folosește drept combustibil la încălzirea cuptorului tubular.

Considerații economice

În legătură cu aceste procedee, s-au dat publicității unele date privind economicitatea lor și avantajele oferite [43, 45, 48—51, 54, 60—63, 65—68].

În cazul întrebuințării metanului, în procedeul I.C.I. [51] costurile materiilor prime și ale utilităților, (dolari/t), pentru o instalație de 150 și 800 t/zi, prin procedeul convențional de presiune înaltă (P.I.) și prin procedeul de presiune joasă (P.J.), sînt date în tabela 2.

Dacă se pleacă de la produse petroliere ca materii prime, costurile pentru tona de metanol sînt prezentate în tabela III.

În cazul procedeului Pritchard, costurile în dolari pentru o instalație de 280000 t/an metanol, pornind de la gaze naturale, sînt arătate în tabela IV [60—63].

În calculul dat s-a estimat că volumul investiției atinge, la limita bateriei, 10 mil. dolari, în cazul cînd se lucrează fără adaos de bioxid de carbon, și 9,55 mil. dolari, în cazul cînd se lucrează cu bioxid de

Tabela 2

Capacitatea instalației / Procedeul	150 t/zi		800 t/zi	
	PI	PJ	PI	PJ
Gaze naturale (materie primă)	5,05	4,4	5,05	4,4
Gaze naturale (combustibil)	2,52	2,52	3,2	2,65
Energie electrică	7,4	0,55	0,55	0,55
Apă pentru generarea aburului	0,302	0,264	0,302	0,264
Apă de răcire	0,965	1,10	1,26	1,10
Catalizator pentru sinteză	0,165	0,715	0,165	0,715
Alți catalizatori și produse chimice	0,385	0,385	0,385	0,385
Total:	16,787	9,935	10,812	10,064
Diferență de preț de cost pe tonă		6,85		0,784

Tabela 3

Capacitatea instalației / Procedeul	150 t/zi		800 t/zi	
	PI	PJ	PI	PJ
Produse petroliere (materie primă)	13,50	13,10	13,50	12,10
Produse petroliere (combustibil)	7,70	7,40	9,70	7,50
Energie electrică	7,10	0,55	0,55	0,55
Apă pentru generarea aburului	0,312	0,26	0,312	0,26
Apă de răcire	0,960	1,10	1,27	1,10
Catalizator pentru sinteză	0,165	0,72	0,165	0,72
Alți catalizatori și produse chimice	0,495	0,495	0,495	0,495
Total:	30,232	22,625	25,992	22,272
Diferență de preț de cost pe tonă		7,6		3,26

Tabela 4

	Varianta stoichiometrică	Varianta nestoichiometrică
Costuri directe:		
Gaz pentru proces	11,20	8,16
Gaz pentru combustibil	2,03	4,86
Energie electrică	0,17	0,12
Apă de răcire	0,80	0,83
Apă dedurizată	0,23	0,22
Catalizatori	0,68	0,70
	15,11	14,89
Costuri indirecte		
Manoperă directă	0,29	0,29
Cheltuieli de întreținere	1,26	1,11
Cheltuieli de supraveghere	0,19	0,19
	1,74	1,69
Costuri fixe		
Regie	0,70	0,70
Amortizări	3,67	3,50
Taxe	0,54	0,52
	4,91	4,72
Total cost de fabricație	21,76	21,30
Diferență de cost pe tonă		0,46

carbon disponibil. În cazul inexistenței bioxidului de carbon pe platformă, el trebuie extras și comprimat în instalații, ceea ce mărește costul investiției și necesită cheltuieli suplimentare de exploatare. Dacă instalația de metanol este amplasată în apropierea unei instalații de amoniac, apare rațional, după „Pritchard", adaosul de bioxid de carbon la reformare. Dacă instalația de metanol este independentă și bioxidul de carbon trebuie fabricat special, atunci este mai economic să se lucreze fără adaosul acestuia, decît să se recupereze din gazele reziduale și să se recircule.

În calculul dat nu au fost incluse costurile pentru generarea puterii, turnul de răcire, tratarea apei și parcul de rezervoare.

În procedeul Lurgi consumurile specifice pe tonă de metanol în cele două variante [65, 66], utilizînd gaze naturale, sînt prezentate în tabela 5:

Tabela 5

	Gaze naturale	
	varianta stoichiometrică	varianta nestoichiometrică
Gaze naturale (materie primă)	670 Nm^3	990 Nm^3
Gaze naturale (combustibil)	$1.87,10^6$ Kcal	0
Bioxid de carbon	196 Nm^3	0
Energie electrică	75 kWh	30 kWh
Apă de proces	0,72 m^2	1 m^3
Apă de răcire	50 m^3	50 m^2

Costul pentru o instalație de 300 000 t/an metanol, pe bază de gaze naturale, pe varianta nestoichiometrică, este de 12 mil. dolari în prețuri vest-germane [63, 65]. În aceste calcule este inclus și costul parcului de rezervoare.

În tabela 6 se prezintă costul în dolari al unei tone de metanol după procedeul Lurgi, în varianta nestoichiometrică.

Tabela 6

Costuri directe:	
Gaze naturale (1,35/Nm^3)	13,38
Energie electrică (1,35/Nm^3)	0,40
Apă de proces (27/m^3)	0,27
Apă de răcire (0,8/m^3)	0,40
Catalizatori și chimicale	0,95
	15,40
Costuri indirecte:	
Manoperă directă	0,46
Cheltuieli de întreținere (3% din investiții)	1,22
Cheltuieli de supraveghere	0,46
	2,14
Costuri fixe	
Amortizări și dobînzi (24% din investiții)	10,11
Total cost de fabricație	27,65

Exploatarea a două reactoare după procedeul I.C.I. este mai costisitoare, însă personalul rămîne același. Utilizarea a două reactoare impune o investiție suplimentară de circa 75 000 dolari, în care sînt cuprinse și costurile legate de racordări și aparatele de măsură și control. În cazul construirii a două linii suplimentare, costurile mai cresc cu încă 200 000 dolari. Energia necesară pe tona de metanol este în medie de 265 kWh/t în cazul procedeului la presiune joasă, față de 585 kWh/t la procedeele convenționale. Rezultă că la un preț de cost de 1 cent/kWh al energiei electrice prețul de cost al metanolului va fi mai redus cu circa 3,20 dolari.

Pentru a reduce costurile, se lucrează cu un singur reactor de 1000 t/zi metanol, dar la o presiune medie de 100 at, în loc de 50 at, cu un catalizator de cupru modificat. În acest caz, materia primă va fi gazul metan.

Ultimele perfecționări aduse procedeului I.C.I. au demonstrat faptul că pentru sinteza metanolului din gaze naturale se poate renunța la adaosul de CO_2 dintr-o sursă exterioară. Din punctul de vedere al investițiilor, se poate renunța și la recuperarea CO_2 din gazele reziduale, deoarece necesită o instalație de recuperare suplimentară, deși dimensionarea reactorului de reformare și a compresorului trebuie mărită cu 33%.

Aceste dimensionări sînt mai avantajoase decît costul instalației suplimentare pentru recuperarea CO_2.

Procedeul I.C.I. și Lurgi se bazează pe proiectarea unor reactoare speciale, care să asigure funcționarea catalizatorului în condiții de lucru blînde și care nu solicită materiale speciale de construcție.

În cazul procedeului Pritchard — Catalysts and Chemical Incorporated se poate utiliza același tip de reactor, în care s-a înlocuit catalizatorul clasic cu noul catalizator pe bază de cupru, ceea ce duce la o creștere substanțială a producției, lucru important atunci cînd se manifestă pe piață o creștere o cantității de metanol, fără a mai fi nevoie de o investiție suplimentară. În acest caz, presiunea de lucru poate fi aceeași ca și în cazul catalizatorului clasic. Acest lucru este foarte important pentru a nu se mai modifica instalația și pentru a se reduce la maximum timpul de înlocuire a catalizatorului, care este de circa 15 zile. De asemenea, pot fi trecute pe metanol vechile fabrici de amoniac, care, din cauza capacităților mici, devin nerentabile.

În prezent s-au construit sau sînt în construcție instalații de 300 000 t/an metanol după procedeul I.C.I. [69—71] sau de 200 000 t/an după procedeul Lurgi [72]. Procedeul Pritchard a fost adaptat în instalații vechi [60, 64].

Bibliografie

1. Fenske, M. R. și Frolich, P. K. În Ind. Eng. Chem. **21**, 1929, p. 1052.
2. * * * Patent Anglia 308. 181; 1929, I. G. Farbenindustrie.
3. Paspekhov, D. A. În: J. prikl. himii **20**, 1947 p. 1182.
4. Pospekhov, D. A. În: J. himiceskoi promîslenost **14**, 1937 p. 24.
5. Plotnikov, V. A., Ivanov, K. N. și Pospekhov, D. A. În: J. prikl. himii **8**, 1934, p. 472
6. Dolgov, B. N. În: Chem. festen Brennstoffe **3**, 1932 p. 185.
7. Ivanov, K. N. În: Acta physicochimica **1**, 1934, p. 493.
8. * * * Patent S.U.A. 3 256.208; 1966, Japan Gas Chemical Co.
9. Eguchi, T. În: Fuel Economist **11**, 1938, p. 417.
10. * * * Patent Anglia 668.342; 1952, Degussa.
11. Ipatieff, V. M. și Monroe, G. S. În: J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1945 p. 2168.
12. * * * Patent Japonia 505, 1952., Japan Hydrogen Industries Co.
13. Natta, G. Catalysis **3**, cap. 8, Reinhold, New York 1955.
14. Natta, G. și colab. În: Chim. Ind. **37**, 1955 p. 1015.
15. Patent Japonia 12.385; 1962 C. A. 60, 4009 b, 1964; Patent Japonia 130, 1963, CA. 60, 9149, 1964 Toyo Koatsu Industries.
16. Kotowski, Wl. În: Prezemysl. Chem. **15**, nr. 5. 1963 p. 204.
17. Kotowski, Wl. În: Prezemysl. Chem. **41**, 1962 p. 592.
18. Kotowski, Wl. În: Z. Anal. Chem. **209**, nr. 3, 1964, p. 409.
19. Blasiak E. În: Prezemysl. Chem. **12**, nr. 43. 1964 p. 657.
20. Kotowski, Wl. În: Prezemysl Chem. **16**, nr. 2. 1966 p. 69.
21. Blasiak E. și Kotowski, Wl. În: Chem. Stasowana Ser. A **10**, 1, 1966, p. 35.
22. Eguchi, T. N. Patent S.U.A. 3.256.208, 1966; CA 65, 6361 d, 1966 Patent S.U.A. 3376, 332, 1968, CA. 69. 2507 u, 1968.
23. * * * Patent Franța 1366, 966, 1962; CA 61, 15909, 1964.
24. * * * Patent R.F.G. 1299.990, 1966; CA 66, 41. 085, 1967.
25. Sistozvanov și colab. În: Nauka, Osnova Podbora i Proizv., Katalizatorov A. N. S.S.S.R, Sibirsk Otd. 1964, p. 174.
26. Kravcenko, F: Patent U.R.S.S. 219.569, 1968; CA 69, 99890, 1968.
27. Tsuchiya, S și Shila, T. În: Bull, Chem. Soc. Japan **38**, 10, 1965 p. 1762; J. Catalysis **4**, 2, 1965, p. 116; Bull. Chem. Soc. Japan **40**, 5, 1967 p. 1086.
28. * * * Patent Belgia 685.706, 1967, I.C.I.
29. * * * Patent Anglia 1010871, 1965 I.C.I.
30. * * * Patent Franța 1513634, 1968, I.C.I.
31. * * * Patent Africa de Sud 7800081, 1969 I.C.I.
32. Bondar, P. G., Leleka, V. E. și Susciaia, L. E. Patent U.R.S.S. 215205, 1969.
33. * * * Patent Franța 1580390, 1969, Chimie Development International.
34. * * * Patent R.F.G. 1300917, 1969 Mettalgeselschaft A. G.
35. * * * Patent R.F.G. 1300538, 1969 Mettalgeselschaft A.G.
36. * * * Patent Africa de Sud 6805465, 1999. Mettalgeselschaft A.G.
37. * * * Patent S.U.A. 3501516. 1970, J. F. Pritchard and Co.
38. * * * Patent R.F.G. 1965007, 1970, Catalysts and Chemicals Inc.
39. * * * În: Chem. Eng. **76**, nr. 26, 1969, p. 86.
40. Woolcock, D. W. În: Chem. Rundschau **21**, nr. 51, 1968, p. 939.
41. Woolcock, J. W. În: Chem. Process Eng. **49**, nr. 6, 1968, p. 69.
42. Woolcock, J. W. În: Rev. de Chimie, **20**, nr. 3, 1969, p. 139.
43. * * * In: European Chemical News, **12**, nr. 284, 1967, p. 23.
44. * * * In: Chemical Week, **102**, nr. 1, 1968, p. 34.
45. Ellwod, P. În: Chemical Engineering **75**, nr. 4, 1968, p. 104.
46. Ellwod, P. În.: Chemical Processing **31**, nr. 1, 1968, p. 12.
47. Morssison, J. În: Oil and Gas Journal **66**, nr. 7, 1968 p. 106.
48. Wyrwas, W. și Bolton, D. In.: Chemik, **11**, 1968, p. 419.
49. Royal, M. J. și Nimmo, N. M. În: Hydrocarbon Processing **48**, nr. 3, 1969, p. 147.
50. Bolton, D. H. În: Chem. Ing. Technol **3**, 1969, p. 129.
51. Bolton, D. H. și Hanson, D. În: Chem. Eng. **76**, nr. 20, 1969 p. 154.
52. * * * In: Chem. Eng. **76**, nr. 26, 1969 p. 86.
53. Hedley, B, Powers, W. și Stobaugh, R. B. În: Hydrocarbon Process Ing. **49**, nr. 6 iun. 1970 p. 97.
54. * * * In: Hydrocarbon Processing **48**, nr. 11 noiemb. 1969 p. 201.
55. * * * În: Prospect I.C.I.
56. Young, R. și Bolton, D. H. În: Poliplastic Plastici Rinforzati **17**, nr. 136, 1969, p. 5.
57. Rogerson, P. L. În: Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. **66**, nr. 98, 1970, p. 28.
58. * * * În: Oil and Gas International **10**, nr. 9 sept. 1970, p. 122.
59. * * * În: Chim. Ind., Genie Chimique **103**, nr. 16, 1970, p. 2014.
60. * * * În.: Catalizatorii C.C.E. și comportarea lor industrială. Expunere făcută la București la 18 noiembrie 1970.
61. * * * În.: Descrierea procedeului C.C.I. — Pritchard de obținere a metanolului la presiune joasă.
62. * * * Materiale de prezentare a procedeului C.C.I. Pritchard de fabricare a metanolului la presiune joasă.
63. * * * În.: Rev. Chim. **22**, nr. 1, 1971, p. 57.
64. * * * În.: Petrole Informations, nr. 1159, **4** sept. 1970, p. 50.
65. Hillei, H. și Marschnei, F. În: Hydrocarbon Processing **49**, nr. 9, sept. 1970, p. 281.
66. * * * În: Nitrogen nr. 68, noiemb.—dec. 1970, p. 31.
67. Conrad, L. În: Chemie — Ingeniern. Technik, **40**, nr. 24, dec. 1970, p. 1551.
68. * * * În: European Chemical News, **18**, nr. 447, 20 aug. 1970, p. 27.
69. * * * În: Chemico World, **5**, nr. 5. 1971, p. 5.
70. * * * În: Rev. Chim, **22**, nr. 9, 1971, p. 569.
71. * * * În: Rev. Chim., **22**, nr. 10, 1971, p. 633.
72. * * * În: Rev. Chim., **22**, nr. 6, 1971, p. 376.

● ● ●

AL 41-lea TÎRG INTERNAȚIONAL DE LA POZNAN—POLONIA

Între 11—20 iunie a.c. la Poznan se vor reuni firme expozante din 40 de țări, reprezentînd patru continente. Vor fi prezente aproape toate țările europene, Republica Populară Chineză, S.U.A Japonia, India ș.a. Tîrgul Internațional de la Poznan își va menține caracterul de tîrg de eșantioane, dar 80% din suprafața expoziției va fi alocată bunurilor de investiție și de consum permanent. Suprafața totală a tîrgului va cuprinde 337 000 m^2. Terenurile de expunere cuprind 137000m^3, din care 54% va fi ocupată de expozanții străini, restul fiind destinat industriei Republicii Populare Polonia.

A. Pop şi L. Cormoş

DETERMINAREA ACIDITĂŢII SISTEMELOR DE ALUMINOSILICATI*

Ca rezultat al dezvoltării unor ramuri noi ale industriei chimice, numărul proceselor catalitice utilizate în acestea a crescut foarte mult şi, în special, cele bazate pe o cataliză eterogenă. O bună parte a acestor procese utilizează drept catalizatori silicea, alumina sau aluminosilicagelurile naturale sau sintetice. În literatură se cunosc unele încercări [1—3] care fac o corelare între activitatea şi aciditatea acestor catalizatori în diferitele reacţii.

Este cunoscut faptul că sistemele de aluminosilicageluri posedă concomitent aciditate protonică şi neprotonică, care însumate dau aciditatea totală. Variaţia aciditătii protonice, la un catalizator, cu tratamentul termic suferit, are loc în sensul micşorării ei o dată cu creşterea temperaturii de încălzire, în acelaşi timp aciditatea neprotonică crescînd. Aceste variaţii au loc în cadrul unei aciditătı totale constante, într-un domeniu larg de temperatură, 350—750°C.

Pentru determinarea aciditătii totale [4—9] şi a celei protonice [7, 10—13] în literatură sînt descrise numeroase metode, în schimb pentru determinarea aciditătii neprotonice literatura dă mai puţine indicaţii. Astfel, aceasta se poate determina prin titrarea entalpimetrică cu baze de tip Lewis adsorbite pe aceşti catalizatori [14, 15], metodă precisă, dar laborioasă.

În studiile întreprinse de autori asupra unor catalizatori sintetici de aluminosilicageluri, s-a găsit o metodă mai operativă pentru determinarea aciditătii neprotonice şi totale. Principiul metodei constă în măsurarea cantităţii unei baze donoare de electroni sau acceptoare de protoni, în domeniul de saturare a izotermei de adsorbţie, cînd centrii acizi activi ai catalizatorului se saturează cu bază. Bazele utilizate au fost: 1,4-dioxan, acetat de etil, acetonă şi fenol, baze donoare de electroni, şi piridina, bază donoare de electroni şi acceptoare de protoni, care au fost dizolvate într-o hidrocarbură din care s-a făcut adsorbţia pe aluminosilicagelul studiat. Concentraţiile bazei în hidrocarbură se determină prin măsurarea indicelui de refracţie al soluţiei.

Alegerea solvenţilor s-a făcut astfel încît diferenţele între indicii de refracţie ai reactantului şi cei ai solventului să fie cît mai mari, pentru ca, prin măsurarea acestora, să se poată determina cît mai precis concentraţia de echilibru.

Sistemele reactant-solvent cu care s-a lucrat, au fost următoarele:

— 1,4-dioxan în *o*-xilen, cu o diferenţă a indicilor de refracţie între dioxan şi solvent măsuraţi la 20°C, în raport cu radiaţia D, de 0,0828;

— 1,4-dioxan în α-metilnaftalină, cu o diferenţă a indicilor de refracţie între dioxan şi solvent de 0,1938;

— acetat de etil în benzen, cu o diferenţă a indicilor de refracţie între acetat de etil şi solvent de 0,1271;

— acetat de etil în *o*-xilen, cu o diferenţă a indicilor de refracţie între acetat de etil şi solvent de 0,1328;

— acetonă în cumen, cu o diferenţă a indicilor de refracţie între acetonă şi cumen de 0,1320;

— fenol în cumen;

— piridină în *n*-heptan, cu o diferenţă a indicilor de refracţie între piridină şi *n*-heptan de 0,1220.

Încercările făcute pe sistemul dioxan — benzen sînt mai puţin precise, deoarece indicele de refracţie al dioxanului de 1,4230 şi cel al benzenului de 1,5010 sînt prea apropiaţi, diferenţa lor fiind doar de 0,0777, iar erorile la refractometrul de tip Abbé, cu incertitudinea la a patra zecimală, devin prea mari. Întrebuinţarea refractometrului Pulfrich, cu incertitudine la a cincea zecimală, asigură precizii mai bune.

Sistemele solide utilizate pentru determinarea aciditătii au fost sisteme de aluminosilicageluri de tipul $n SiO_2$, $m Al_2O_3 \cdot H_2O$, sintetizate prin coprecipitare [16]. Acestea au fost calcinate la diferite temperaturi timp de 3 ore şi studiate asupra aciditătii.

Partea experimentală

Materialele utilizate au fost:

— 1,4-dioxan, cu indicele $n_D^{20} = 1{,}4232$,

— acetat de etil, cu indicele $n_D^{20} = 1{,}3730$;

— benzen, cu indicele $n_D^{20} = 1{,}5010$;

— *o*-xilen, cu indicele $n_D^{20} = 1{,}5058$;

— α-metilnaftalină, cu indicele $n_D^{20} = 1{,}6170$;

— acetonă, cu indicele $n_D^{20} = 1{,}3597$;

— cumen purificat, prin trecerea printr-o coloană de silicagel microporos activat la 135°C, cu indicele $n_D^{20} = 1{,}4914$;

— *n*-heptan, cu indicele $n_D^{20} = 1{,}3880$,

— fenol p.a. recristalizat, cu p.t. = 48,8°C şi cu indicele de refracţie determinat la 41°C de 1,5420.

Cu aceşti reactivi s-au trasat diagramele de etalonare a concentraţiilor de bază, exprimate în %

* Lucrarea a fost prezentată la al II-lea Simpozion de Cataliză, Sinaia 4—6 nr. 6, 1971.

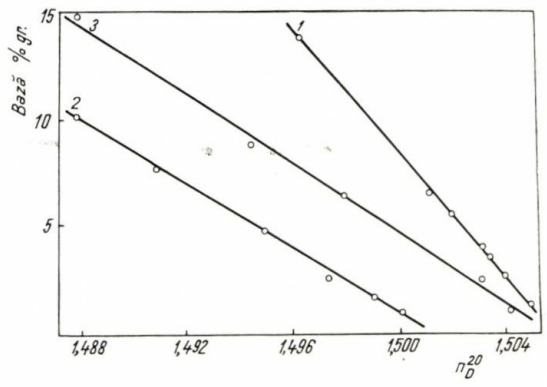


Fig. 1.

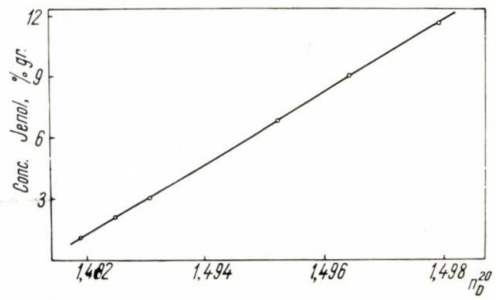


Fig. 2.

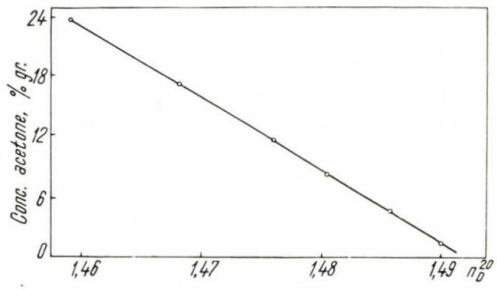


Fig. 3.

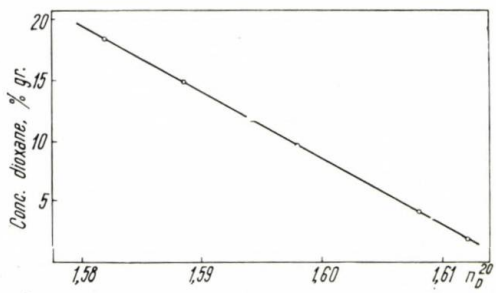


Fig. 4.

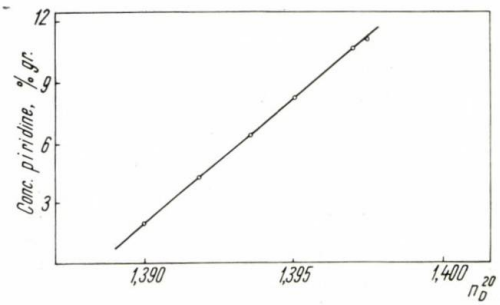


Fig. 5.

greutate, în funcție de indicii de refracție. În figurile 1—5 sînt prezentate aceste diagrame.

Practic, pentru determinarea acidității s-au folosit următoarele soluții:

— dioxan în *o*-xilen; 4,270% gr;
— dioxan în α-metilnaftalină, 4,820% gr.;
— acetat de etil în benzen, 4,844% gr.;
— acetat de etil în *o*-oxilen, 4,710% gr.;
— acetonă în cumen, 4,721% gr.;
— fenol în cumen, 4,900% gr.;
— piridină în *n*-heptan, 4,800% gr.

Aceste soluții corespund la un conținut de reactiv de: 0,484; 0,547; 0,549; 0,534; 0,812; 0,520 și, respectiv, 0,606 mval/g soluție.

Rațiunea utilizării acestor concentrații de reactivi se bazează pe faptul că izotermele lor de adsorbție indică o saturație a centrilor acizi ai catalizatorului, pentru concentrații ale reactanților mai mari decît 0,35 mval/g soluție (3% gr.), concentrații sub care nu trebuie să coborîm în timpul măsurătorilor. În figura 6 sînt prezentate aceste izoterme pentru temperatura de 20°C.

Modul de lucru constă în cîntărirea unor probe de catalizator de 0,5—5 g, într-o fiolă uscată, prevăzută cu dop rodat. Peste aceste probe se adaugă soluția-reactiv, într-o cantitate astfel calculată încît după adsorbție concentrația soluției să nu scadă sub 3%. Eventual, această cantitate se poate determina într-o probă separată. Probele se lasă să stea o jumătate de oră la temperatura de 20°C, cînd are loc stabilirea unui echilibru de adsorbție, iar ulterior se determină indicele de refracție al soluției. Din diagramele de etalonare se stabilește concentrația bazei după adsorbție. Cantitatea de bază adsorbită se determină prin diferența dintre cantitatea totală de bază aflată în proba de soluție cîntărită și baza rămasă neadsorbită. Cantitatea de bază neadsorbită se calculează pe baza bilanțului de materiale, după relația:

$$\frac{X}{A + X} = B$$

unde

X este cantitatea de bază rămasă neadsorbită, g;
A — cantitatea de solvent din probă, g;
B — concentrația bazei rămase după adsorbție, în unități de masă.

Pentru a calcula pe X, se folosește expresia:

$$X = \frac{\text{grame solvent} \cdot \dfrac{\text{conc. bazei după adsorbție}}{100}}{1 - \dfrac{\text{conc. bazei după adsorbție}}{100}}$$

Rezultate și discuții

În tabelele (1—6) sînt prezentate rezultatele experimentale ale determinărilor acidității neprotonice pentru primele șase sisteme reactivi-soluții utilizate, pe un sistem sintetic de tipul $n\mathrm{SiO_2} \cdot m\mathrm{Al_2O_3} \cdot x\mathrm{H_2O}$, cu compoziția 33,38% $\mathrm{Al_2O_3}$. Sistemele solide au fost în prealabil supuse tratamentelor termice arătate în tabele. Aciditățile neprotonice sînt comparate cu aciditatea neprotonică calculată ca diferență între

Tabela 1

ACIDITATEA NEPROTONICĂ DETERMINATĂ CU DIOXAN ÎN α-METILNAFTALINĂ

Temp. de calcinare, °C	Suprafața specifică, m^2	Diferența între aciditatea totală și protonică, mval/g.	Aciditatea neprotonică		Centri activi/m^2 $\cdot 10^{-18}$
			mval/g.	mval/m^2/ $\cdot 10^3$	
300	336,14	0,657	0,644	1,915	1,153
350	335,28	0,908	0,938	2,800	1,686
420	334,30	1,177	1,215	3,639	2,192
500	335,44	1,336	1,414	4,215	2,538
580	330,24	1,687	1,690	5,130	3,089
650	330,00	1,780	1,782	5,420	3,264
700	315,72	1,837	1,811	5,752	3,464
800	245,00	0,860	0,842	3,439	2,071

Tabela 2

ACIDITATEA NEPROTONICĂ DETERMINATĂ CU FENOL ÎN CUMEN

Temp. de calcinare, °C	Suprafața specifică, m^2	Diferența între aciditatea totală și protonică mval/g.	Aciditatea neprotonică		Centri activi/m^2 $\cdot 10^{-18}$
			mval/g.	mval/m^2 $\cdot 10^3$	
300	336,14	0,657	0,688	2,043	1,230
350	335,28	0,908	1,011	3,020	1,820
420	334,30	1,177	1,302	3,900	2,349
500	335,44	1,336	1,449	4,330	2,608
580	330,24	1,687	1,768	5,357	3,236
650	330,00	1,780	1,869	5,670	3,415
700	315,72	1,837	1,916	6,080	3,662
800	245,00	0,860	0,902	3,683	2,218

Tabela 3

ACIDITATEA NEPROTONICĂ DETERMINATĂ CU ACETONĂ ÎN CUMEN

Temp. de calcinare, °C	Suprafața specifică, m^2	Diferența între aciditatea totală și protonică mval/g.	Aciditatea neprotonică		Centri activi/m^2 $\cdot 10^{-18}$
			mval/g.	mval/m^2 $\cdot 10^3$	
300	336,14	0,657	0,642	1,910	1,150
350	335,28	0,908	0,939	2,799	1,686
420	334,30	1,177	1,211	3,622	2,181
500	335,44	1,336	1,410	4,215	2,539
580	330,24	1,687	1,693	5,135	3,093
650	330,00	1,780	1,784	5,414	3,261
700	315,72	1,837	1,809	5,739	3,456
800	245,00	0,860	0,843	3,440	2,072

Tabela 4

DETERMINAREA ACIDITĂȚII NEPROTONICE CU DIOXAN ÎN *o*-XILEN

Temp. de calcinare	Suprafața specifică, m^2	Diferența între aciditatea totală și protonică, mval/g.	Aciditatea neprotonică		Centri activi/m^2 $\cdot 10^{-18}$
			mval/g.	mval/m^2 $\cdot 10^3$	
300	336,14	0,657	0,655	1,94	1,168
350	335,28	0,908	0,930	2,77	1,668
420	334,30	1,177	1,200	3,59	2,162
500	335,44	1,336	1,339	3,98	2,397
580	330,24	1,687	1,700	5,14	3,096
650	330,00	1,780	1,770	5,24	3,228
700	315,72	1,837	1,825	5,76	3,469
800	245,00	0,860	0,830	3,37	2,030

Tabela 5

DETERMINAREA ACIDITĂȚII NEPROTONICE CU ACETAT DE ETIL ÎN BENZEN

Temp. de calcinare, °C	Suprafața specifică, m^2	Diferența acidității totală și protonică mval/g	Aciditatea neprotonică		Centri activi/m^2 $\cdot 10^{-18}$
			mval/g	mval/m^2 $\cdot 10^3$	
300	336,14	0,657	0,639	1,90	1,144
350	335,28	0,908	0,941	2,80	1,686
420	334,30	1,177	1,221	3,65	2,198
500	335,44	1,336	1,333	3,99	2,404
580	330,24	1,687	1,718	5,19	3,126
650	330,00	1,780	1,762	5,35	2,331
700	315,72	1,837	1,818	5,77	3,475
800	245,00	0,867	0,841	3,42	2,060

Tabela 6

DETERMINAREA ACIDITĂȚII NEPROTONICE CU ACETAT DE ETIL ÎN *o*-XILEN

Temp. de calcinare, °C	Suprafața specifică, m^2	Diferența între aciditate totală și protonică, mval/g	Aciditatea neprotonică		Centri activi/m^2 $\cdot 10^{-18}$
			mval/g.	mval/m^3 $\cdot 10^3$	
300	336,14	0,657	0,632	1,88	1,132
350	335,28	0,908	0,948	2,83	1,704
420	334,30	1,177	1,227	3,66	2,204
500	335,44	1,336	1,339	3,99	2,403
580	330,24	1,667	1,711	5,18	3,120
650	330,00	1,780	1,769	5,36	3,228
700	315,72	1,837	1,819	5,77	3,475
800	245,00	0,867	0,847	3,46	2,084

Tabela 7

DETERMINAREA ACIDITĂȚII TOTALE CU PIRIDINĂ ÎN N-HEPTAN

Temp. de calcinare, °C	Suprafață-specifică, m^2	Aciditatea totală, mval/g	Aciditate protonică, mval/g	Aciditate neprotonică, mval/g	Aciditatea determinată		Centri activi/m^2 10^{-18}
					mval/g	mval/$m^2 \cdot 10^3$	
300	336,14	1,883	1,270	0,613	1,688	5,02	3,023
350	335,28	1,936	1,058	0,878	1,799	5,37	3,234
420	334,30	1,927	0,799	1,128	1,878	5,61	3,380
500	335,44	1,933	0,650	1,283	1,882	5,62	3,388
580	330,24	2,001	0,361	1,640	1,914	5,80	3,493
650	330,00	2,002	0,256	1,746	1,942	5,89	3,547
700	315,72	1,982	0,172	1,810	1,936	6,14	3,698
800	245,00	0,872	0,055	0,817	0,921	3,76	2,264

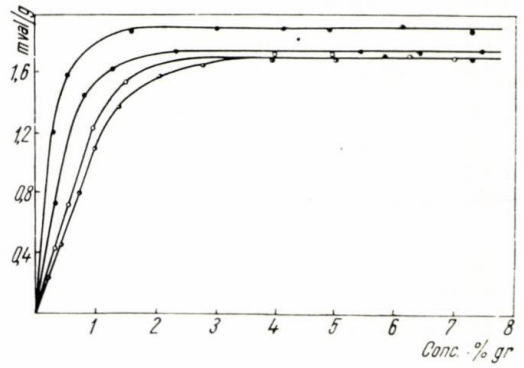


Fig. 6.

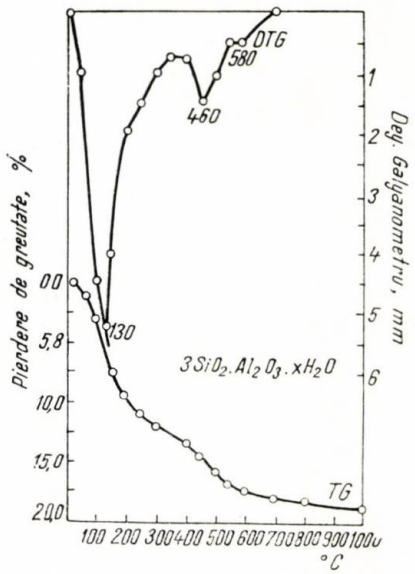


Fig. 7.

aciditatea totală și aciditatea protonică. Se constată o bună concordanță. În aceleași tabele sînt date și aciditatea neprotonică în mval/m² catalizator și numărul de centri activi neprotonici determinați pe unitate de suprafață.

Pentru comparație, aciditatea totală a fost determinată prin titrare cu *n*-butilamină în prezența indicatorului de *p*-dimetilaminoazobenzen și *o*-nitroanilină [4—9], precum și prin titrare cu metoxid de potasiu [9] în dimetilformamidă. Aciditatea protonică a fost determinată prin titrare cu *n*-butilamină, în prezență de trifenilcarbinol [10—13].

În toate cazurile, acidităţile neprotonice determinate cu dioxan, acetat de etil și acetonă coincid între ele, precum și cu cele determinate prin metodele indicate în literatură, pînă la limita erorilor experimentale. În cazul valorilor determinate cu fenol, apare o diferență permanentă în plus față de primele, de 2—3%, diferență atribuită tăriei mai pronunțate a bazicității fenolului.

Piridina, așa cum se vede din datele experimentale (tabela 7), titrează atît centrii acizi neprotonici, cît și cei protonici, dînd aciditatea totală a solidului. Termograma din figura 7 ne arată și modul cum sistemul studiat pierde apa.

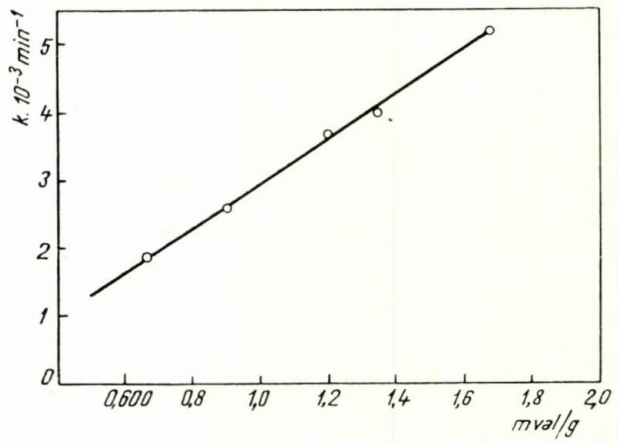


Fig. 8.

Posibilitățile de urmărire, acordate de această metodă, a acidității aluminosilicagelurilor permit controlul calității acestor sisteme în fabricația lor, pentru că este cunoscut faptul că în procesele, catalizate de funcțiile acide ale sistemelor solide, activitatea catalitică a acestor sisteme se corelează cu concentrația centrilor activi. Pentru ilustrarea acestei afirmații s-a experimentat variația activității catalitice a unor sisteme sintetice de tipul arătat, în reacția de descompunere a hidroperoxidului de cumen, obținîndu-se rezultatele din figura 8 în care se prezintă variația constantei de viteză de reacție, față de aciditatea neprotonică a sistemului.

Concluzii

Aciditatea neprotonică a aluminosilicagelurilor sintetice se poate determina prin adsorbția dioxanului, acetatului de etil, acetonei, fenolului și a altor baze Lewis din soluții neapoase, cu solvenți nepolari. Rezultatele diferă cu ± 3% față de alte metode descrise în literatură.

Prin adsorbția piridinei din soluție de *n*-heptan, se poate determina aciditatea totală a acestor catalizatori.

Metoda de lucru, comparativ cu cele descrise în literatură, este mult mai rapidă, timpul de determinare fiind de o jumătate de oră. Metoda nu necesită o aparatură complicată.

Reproductibilitatea determinărilor este mai bună (2—3%) prin metoda de față, comparativ cu metodele din literatură (5—6%).

Bibliografie

1. Trambouze, I., Morgues, L. și Perren, M. În: J. Chim. Phys., **51**, 1954, p. 723.
2. Topoleva, K. V. și Moskovskaia, J. F. În: Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R., **123**, 1958, p. 89.
3. Pop, A. și Cormoș, L. În: Stud. Univ. Babeș Bolyai, Chem. **16**, nr. 1, 1971, p. 61.
4. Benessi, H. În: J. Phys. Chem. **61**, 1957, p. 970.
5. Benessi, H. În: J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 5490.
6. Johnson, O. În: J. Phys. Chem., **59**, 1955, p. 1 827.
7. Holm, V. C. F., Bailey, G. C. și Klerk, A. In: J. Phys. Chem., **63**, 1959, p. 129.
8. Tamelle, M. W., Discuss, Faraday Soc., **8**, 1950, p. 27 C.
9. Münting, E., Blume, H. și Rost, H. În: Z. Chemie, **1**, 1961, p. 257.
10. Hirshler, A. E. În: J. Catalysis, **5**, 1963, p. 428.
11. Maehl, K. A. În: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **12**, 1940, p. 24, Chem. Abstr. **34**, 1940, p. 1970².
12. Plank, C. Y. În: Analyt. Chem., **24**, 1952, p. 1 304.
13. Kobestein, E. În: Z. Electrochem., **64**, 1960, p. 906.
14. Trambouse I., Compt. rend., **233**, 1951, p. 648.
15. Charcosset, H. și D. Barthomeuf, Bull. Soc. chim. France, 1966, p. 2 816
16. Pop, A., Kröbl, P., Cormoș, L. și Lengyel, Gh. În: Stud. Univ. Babeș Bolyai, Chem. **12**, (2), 1967, p. 89.

● ● ●

M. Dardan și I. Udrea

MODIFICAREA TEXTURII HIDROXIDULUI DE ALUMINIU DE TIP BAYERITIC ÎN TIMPUL MATURĂRII LA CALD

Procesul de maturare a hidroxizilor de aluminiu, efectuat în condiții dirijate, duce la structuri și texturi bine definite, factori determinanți pentru activitatea oxizilor corespunzători, folosiți drept catalizatori sau suporți în diverse procese catalitice.

În această lucrare s-a urmărit influența exercitată de maturarea în mediu apos la 95°C, asupra texturii unui hidroxid de aluminiu (proba HE_0), format în principal din bayerită conținînd aproximativ 15% pseudoboehmită, ale cărei proprietăți sînt descrise în lucrarea [1].

Partea experimentală

S-au efectuat studii de adsorbție cu azot, la temperatura azotului lichid, pe cinci probe notate ca în tabela 1, preparate la diverși timpi de maturare: 2, 15, 70, 160, 330 ore. Probele au fost în prealabil degazate la 100°C, timp de 12 ore.

Tabela 1

Proba	HEM_1	HEM_2	HEM_3	HEM_4	HEM_5
Timp de maturare, ore	2	15	70	160	330

Determinările au fost efectuate la un Sorbtomat Carlo — Erba. S-au calculat S_{BET} și distribuțiile volumelor de pori în funcție de rază, folosindu-se metoda BJH [2].

Izotermele de adsorbție — desorbție obținute sînt prezentate în figura 1, comparativ cu cea a probei etalon HE_0.

Rezultate și discuții

După cum se observă, maturarea determină modificări esențiale ale texturii, care se manifestă atît în timpul izotermelor de adsorbție, cît și în alura buclei de histereză.

Caracteristicile principale sînt prezentate în tabela 2.

Potrivit lui de Boer [3] fiecărui tip de buclă de histereză îi corespunde o anumită formă de pori.

Astfel, tipul B, caracteristic probei-etalon HE_0, indică prezența unor pori constituiți între plăcuțe paralele, situate la o oarecare distanță „d" una față de alta.

Modificarea buclei de tip B a materialului inițial în tip E, la probele HEM_1 și HEM_2, precum și apariția unor hibrizi, reprezentînd combinații ale tipurilor E și A, în cazul probelor HEM_3, HEM_4 și HEM_5, reflectă o continuă restructurare, în timpul maturării, a texturii solidelor, cu formarea unor pori tubulari cu secțiuni transversale variabile sau a unor pori în formă de călimară.

O altă constatare importantă din alura izotermelor de adsorbție este dispariția macroporilor la toate probele maturate, spre deosebire de proba inițială HE_0.

Acesta denotă o îngustare a spectrului de pori, în cazul hidroxizilor maturați, volumul total fiind dat în întregime de pori sub 300 Å.

Tabela 2

CARACTERISTICILE IZOTERMELOR DE ADSORBȚIE – DESORBȚIE ALE HIDROXIZILOR MATURAȚI

Proba	HE_0	HEM_1	HEM_2	HEM_3	HEM_4	HEM_5
Tipul izotermei	II	IV	IV	IV	IV	IV
Tipul buclei de histerezis	B	E	E	A+E	E+A	E+A
P/P_0 de închidere a buclei	0,325	0,370	0,415	0,420	0,460	0,530

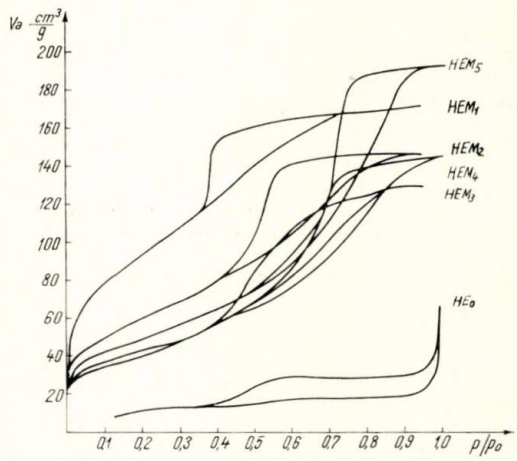


Fig. 1. Izotermele de adsorbție-desorbție a probelor din seria HEM, comparativ cu cea a probei HE_0.

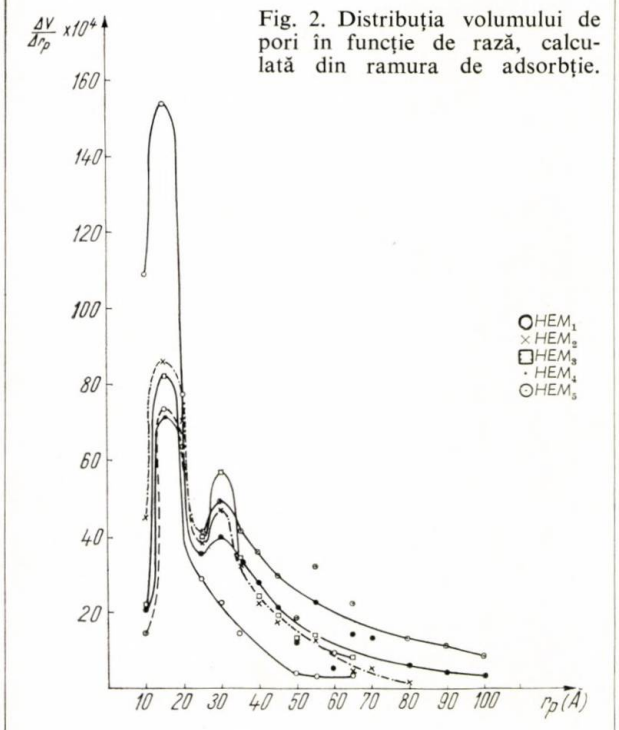


Fig. 2. Distribuția volumului de pori în funcție de rază, calculată din ramura de adsorbție.

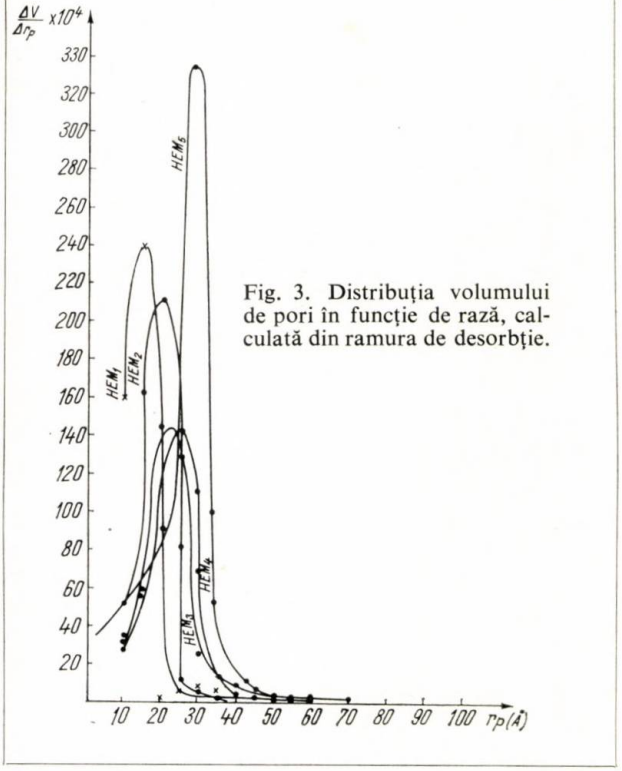


Fig. 3. Distribuția volumului de pori în funcție de rază, calculată din ramura de desorbție.

Calculul distribuției volumului de pori în funcție de rază s-a efectuat atît din ramura de adsorbție, cît și din ramura de desorbție, datorită numeroaselor discuții existente în literatură privind alegerea acesteia [4].

În figura 2 se prezintă distribuția volumului de pori în funcție de rază, calculată din ramura de adsorbție, iar în figura 3 se prezintă aceeași distribuție calculată din ramura de desorbție.

După cum a arătat de Boer [5] în procesul de adsorbție, în cazul porilor în formă de călimară sau al celor tubulari cu părți lărgite (pori cărora le este caracteristică bucla de histereză de tip E), gîtul porului se va umple la o presiune relativă mai joasă, iar corpul său, fiind mai larg, la o presiune relativă mai înaltă.

La desorbție, porul se va goli numai atunci cînd presiunea este suficient de redusă, astfel încît lichidul din gîtul său să devină instabil.

În consecință, calculul distribuției mărimii porilor din ramura de desorbție ar da numai dimensiunea gîturilor, în timp ce calculul distribuției din ramura de adsorbție poate prezenta o imagine a dimensiunii volumului interior al porilor.

Din distribuția obținută din ramura de desorbție, cea care este utilizată în mod frecvent, considerîndu-se că reprezintă echilibrul adevărat al condensării capilare, se observă că, pe măsură ce timpul de maturare crește, maximul de pe curbă se deplasează către domenii de raze mai mari.

În cazul distribuției obținute din ramura de adsorbție, probele maturate prezintă, cu excepția capului de serie HEM_1, două maxime, situate, respectiv, la 15 și ~ 30 Å.

Se constată că o dată cu creșterea timpului de maturare are loc o diminuare a maximului de la 15 Å în favoarea maximului de la 30 Å. Aceasta înseamnă că în timpul maturării raza porilor se deplasează spre valori din ce în ce mai mari, ceea ce este în concordanță cu concluziile trase și din reprezentarea distribuției obținute utilizînd ramura de desorbție.

Distribuțiile de pori obținute, ca de altfel și modificarea buclelor de histereză, reflectă clar un proces de rearanjare a structurii poroase, ca o consecință a proceselor de cristalizare în diverse etape ale maturării, cu formarea altor specii de hidroxizi de aluminiu sau a amestecurilor acestora.

Transformările speciilor de hidroxizi au loc simultan cu dizolvarea microcristalitelor și cu creșterea cristalelor mai mari, pe seama primelor [6].

După cum este cunoscut, forma și mărimea porilor este direct legată de forma și mărimea cristalitelor primare, care prin împachetarea lor formează particula secundară.

O creștere a dimensiunii cristalitelor determină, implicit, o creștere a dimensiunii porilor. Prin aceasta se poate explica diminuarea primului maxim din curba calculată din ramura de adsorbție, precum și lărgirea celui de-al doilea maxim.

În cazul distribuției calculate din ramura de desorbție, după cum s-a văzut, fenomenul se transpune în deplasarea maximului către domenii de raze mai mari.

Procesele amintite sînt confirmate și de variația valorilor S_{BET}, S_{cum}, și V_p, după cum se vede din tabela 3.

Apariția exclusivă a porilor foarte înguști în proba HEM_1 ar putea fi explicată printr-un proces de dizolvare a hidroxidului HE_0, cu formarea inițială de microcristalite de pseudoboehmită, care determină o creștere substanțială a S_{BET} și a V_{pori}, fapt remarcat și din alte cercetări [7].

Diminuarea ulterioară a suprafeței specifice și a volumului de pori la probele HEM_2 și HEM_3,

Tabela 3

PROPRIETĂȚILE TEXTURALE ALE HIDROXIZILOR DE Al MATURAȚI

Proba	S_{BET}, m^2/g	S_{cum}, adsorbție m^2/g	S_{cum}, desorbție m^2/g	V_{pori}, cm^3/g	Raza porilor majoritari, °A			R_{medie} A°
					Adsorbție		Desorbție	
					I maxim	II maxim		
HE_0	37,5	—	—	0,066	—	—	20*	—
HEM_1	332,0	238	358	0,270	15	—	16	16,3
HEM_2	214,0	170	223	0,227	15	30	20	21,2
HEM_3	150,0	152	176	0,201	15	30	22	26,8
HEM_4	152,0	147	169	0,224	15	30	25	29,5
HEM_5	173,0	170	171	0,300	15	30	30	34,7

* Valoarea reprezintă distanța dintre plăcuțe, *d*.

ilustrează procesul de cristalizare a pseudoboehmitei formate inițial, care are loc în timp, cu formare treptată de boehmită și apariția de nordstrandită.

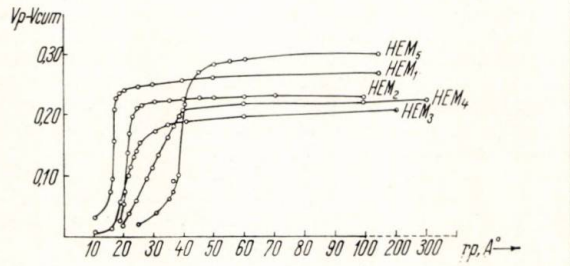


Fig. 4. Distribuția volumelor cumulative de pori ($V_p - V_{cum}$) în funcție de rază.

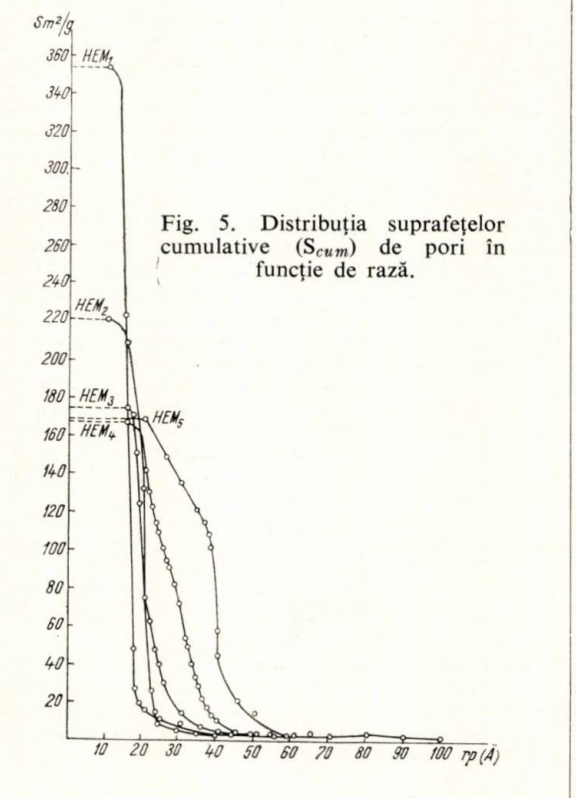


Fig. 5. Distribuția suprafețelor cumulative (S_{cum}) de pori în funcție de rază.

După cum se știe, boehmita bine cristalizată provoacă o micșorare a suprafeței specifice, în timp ce nordstrandita o creștere a suprafeței specifice.

Ținînd cont de conlucrarea celor două tendințe contrarii, se poate afirma că proba HEM_3 marchează, probabil, începutul formării masive a nordstranditei, alături de boehmită, fapt care determină o creștere ulterioară a S_{BET} și V_{pori}.

Aceste modificări au fost confirmate prin studii anterioare de DTA și spectre I.R. [8].

O altă constatare ce se poate face este că, o dată cu creșterea timpului de maturare, se estompează diferențele care apar între valorile suprafețelor cumulative și S_{BET}, astfel încît la proba HEM_5 ele să devină practic egale (tabela 3).

Acest fapt poate constitui o dovadă în plus a procesului de creștere a unor cristale pe seama altora mai mici, concretizat în dispariția porilor foarte înguști.

În același sens, foarte concludente apar și curbele de distribuție a volumelor și suprafețelor cumulative de pori, în funcție de rază (fig. 4 și 5).

Contribuția esențială, atît la volumul de pori, cît și la suprafața cumulativă, este dată de pori, avînd raze din ce în ce mai mari și cuprinse în domenii foarte înguste.

Modificările texturale prezentate, care reflectă transformările morfologice suferite de hidroxidul de aluminiu HE_0 prin maturare, au implicații directe asupra rezistenței scheletului hidroxizilor obținuți.

Este important de semnalat faptul că acești hidroxizi în stare umedă pot fi ușor formați, fără adăugare de liant, păstrîndu-și rezistența mecanică inițială și după calcinare. Datorită acestui fapt, se înlătură unele neajunsuri legate de introducerea lianților, respectiv de modificarea de structură și textură, precum și unele prelucrări suplimentare (mojarare și sitare, calcinare pentru îndepărtarea liantului etc.).

Bibliografie

1. Gruia, M. Teză de doctorat, Universitatea București, 1971.
2. Barrett, E. P., Joyner, L. G. și Halenda, P. P. În: J. Amer,. Chem. Soc. 73, 1951, p. 373.
3. de Boer, J. H. și Lippens, B. C.: În: J. Catal., 3, 1964, p. 38.
4. Brunauer, S., Michail, R. Sh. și Bodor, E. E. În: J. Colloid Interface Sci., 24, 1967, p. 451; 25, 1967, p. 353.
5. de Boer, J. H. În: J. Catal. 3, 1964, p. 268.
6. Bye, G. C. și Robinson, J. G. În: Kolloid Z. B 198, 1964, p. 53.
7. Aldcroft, D., Bye, G. C. și Hughes, C. A. În: J. Appl. Chem. 19, 1969, p. 167. Aldcroft, D, Bye C. G. și Ghigbo, G. O.: În: Trans. Brit. Ceram. Soc. 70, 1971, p. 19.
8. Nicolescu, A., Dardan, M., Olteneanu, M. și Căldăraru, H. Lucrare în curs de publicare.

RECENZII

MARCU GH.: **Chimia elementelor radioactive.** Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1971, 564 p., format 235 × 165 mm.
Fără a avea pretenţia să epuizeze enormul material documentar despre chimia elementelor radioactive, cartea serveşte pentru o bună informare ştiinţifică în acest domeniu complex, prezentînd într-o formă sintetizată cunoştinţele acumulate în variatele direcţii de cercetare legate de radioactivitate. De la studiul radioactivităţii pînă la aplicaţii ale izotopilor radioactivi în tehnică şi la acţiunea radiaţiilor asupra organismului omului, toate aspectele sînt abordate.
Chimia radiaţiilor nucleare este bine expusă fiind studiate efectele de excitare a moleculelor, ionizările şi formarea radicalilor liberi, procese de deosebită importanţă ştiinţifică şi tehnică. Radioliza apei şi a soluţiilor apoase, precum şi cea a compuşilor organici sînt examinate cu competenţă, amintindu-se şi de utilizarea radiaţiilor nucleare în procese industriale.
Mai succint sînt prezentate reacţiile nucleare, făcîndu-se o sumară introducere în reacţiile sub acţiunea particulelor lente şi a celor la energii înalte, reacţii foto- şi termonucleare. Preocupîndu-se în schimb de chimia atomilor fierbinţi autorul abordează calculul energiei de rupere a legăturii chimice.
O anumită dezvoltare s-a dat metodelor de separare şi concentrare a radioizotopilor, desfăşurarea operaţiilor fiind mult complicată datorită concentraţiilor ultra mici de substanţă rezultata în reacţiile nucleare, cît şi prezenţei a numeroşi radio-nuclizi. Sînt prezentate informativ toate metodele folosite de cercetători, dîndu-se principiile de lucru şi date teoretice, rămînînd ca cel interesat să completeze orientarea primită cu documentaţie de specialitate. Unele exemple de aplicaţii practice a metodelor de separare şi concentrare folosesc bine pentru îndrumare în acest domeniu de mare fineţe operatorie.
Metodele de preparare a izotopilor radioactivi şi a compuşilor marcaţi sînt de asemenea expuse, descriindu-se principiile obţinerii prin diverse metode a 21 izotopi radioactivi artificiali importanţi şi a compuşilor marcaţi cu ^{14}C, ^{32}P, ^{35}S şi ^{3}H. Scurte descrieri ale procedeelor adoptate pentru obţinerea unor elemente radioactive artificiale şi a proprietăţilor lor dau o imagine asupra tehnicii perfecţionate folosită în acest domeniu, cît şi asupra unor aspecte teoretice şi de structură.
Reacţiile de schimb izotopic în mediu omogen servesc pentru aprofundarea laturii teoretice a acestor reacţii, insistîndu-se asupra caracteristicelor cinetice şi mecanismelor de reacţie. Pentru reacţiile de schimb izotopic în mediu eterogen se insistă asupra laturii aplicative (acestea avînd loc la suprafaţa de separare), pentru studiul catalizatorilor, proceselor de autodifuziune, sau celor de coroziune, învechirii precipitatelor etc.
Dezvoltarea dată metodelor de analiză cu izotopi radioactivi este justificată, acestea constituind aplicaţii de mare importanţă tehnică şi industrială. Expunerea metodelor deşi lasă loc la o amplă documentare suplimentară dă o imagine completă asupra acestor metode, care s-au dovedit în unele cazuri de neînlocuit.
Capitolele speciale consacrate detectării şi măsurării radiaţiilor nucleare, cît şi acţiunii acestor radiaţii asupra organismului viu întregesc bogatul material expus în carte, care se dovedeşte un bun ghid pentru chimişti şi fizicieni din institute de cercetare sau doctoranzi.

CONSTANTIN M. BONCU: **Contribuţii la istoria petrolului românesc,** 521 **pag.** Ed. Academiei Republicii Socialiste România, Buc. 1971
Lucrarea completează literatura de specialitate înscriindu-se ca un document de mare importanţă întrucît ea prezintă începutul şi modul de evoluţie al industriei de petrol nu numai din ţara noastră, cît şi pe plan mondial.
Cartea este rodul unei munci laborioase de documentare folosindu-se drept surse atît lucrările actuale, cît şi hrisoavele descoperite pe teritoriul României sau în alte ţări.
Lucrarea tratează etapele mari de dezvoltare a industriei petrolului, astfel partea I a lucrării conţine trei capitole, şi anume:
— Capitolul I redă primele mărturii cu privire la locurile unde se cunoştea existenţa petrolului încă din antichitate. Autorul arată că în unele texte vechi descoperite în Egipt, Mesopotamia, Grecia, China, Japonia, Persia şi Imperiul roman, se menţionează despre diferite forme de utilizare a petrolului ca smoală cu care se făceau impermeabile vasele plutitoare, asfalt folosit în arhitectură şi navigaţie şi combustibil pentru lămpile de iluminat.
În ţara noastră, existenţa petrolului este semnalată încă de pe vremea Romanilor. Scriitorii romani au menţionat în lucrările lor despre „locurile nestinse" de la Lopătari — de lîngă Buzău —, pe apa Slănicului.
Săpăturile arheologice efectuate în cuprinsul ţării noastre au scos la iveală anumite indicaţii în legătură cu existenţa şi folosirea petrolului brut în aceste locuri încă înainte de stăpînirea Romanilor în Dacia.
Deşi petrolul este cunoscut din antichitate, în istoriografie a fost menţionat pentru prima dată de către Dimitrie Cantemir şi a intrat în sfera de cercetare a istoriei abia în ultimile decenii ale secolului al XIX-lea, cînd producţia de ţiţei a început să aibe o pondere mai mare în economia ţării.
Capitolul I tratează în continuare despre condiţiile sociale şi economice în care a început să se dezvolte industria de petrol în epoca formării statelor feudale pînă la începutul secolului al XIX. De asemenea, sînt prezentate metodele vechi de extracţie a ţiţeiului atît pe plan mondial, cît şi în ţara noastră.
— Capitolul II, intitulat „Exploatarea petrolului la mijlocul secolului al XIX-lea (deceniile 4—6)", descrie dezvoltarea industriei extractive şi de prelucrare a petrolului pînă la Unirea Principatelor Române. Se arată, astfel, cum a apărut prima „fabrică de gaz" din Ploieşti, prima uzină de prelucrare a ţiţeiului din Moldova, iluminarea oraşelor cu petrol lampant, făcîndu-se menţiunea că Bucureştiul a fost primul oraş din lume care a folosit petrol pentru iluminat.
În circuitul comerţului intern cu ţiţei, în Moldova, autorul arată că erau cuprinşi proprietarii şi arendaşii de moşii de pe teritoriul cărora se extrăgea acest produs. Comercializarea produselor petrolifere din Moineşti a fost reglementată printr-un hrisov dat de domnitorul Mihail Sturza, în care se menţiona că vînzarea ţiţeiului constituia un drept al proprietarului terenului, concesionat prin învoială unui arendaş în schimbul unei redevenţe.
Capitolul II se încheie cu prezentarea condiţiilor de muncă existente în acea vreme în industria de extracţie şi prelucrare a ţiţeiului.
— Capitolul III, intitulat „Exploatarea capitalistă a petrolului pînă la sfîrşitul secolului al XIX-lea", arată cum capitalul indigen a îndepărtat pe micii producători de ţiţei acaparînd zăcămintele de petrol de pe moşiile statului. Se prezintă în continuare evoluţia industriei extractive, forajul mecanic şi prelucrarea ţiţeiului în ultimele decenii ale secolului al XIX-lea.
Autorul arată în cadrul acestui capitol, modul cum a pătruns capitalul străin în industria petrolului din România şi fazele de dezvoltare a producţiei de petrol în perioada de ascensiune a capitalismului.
Lucrarea are meritul că pentru fiecare etapă, pe care a străbătut-o industria extractivă de petrol din ţara noastră, sînt prezentate şi condiţiile de muncă şi de viaţă ale lucrătorilor din această industrie.
Partea a II-a a lucrării, care cuprinde 300 pagini, conţine sub formă de anexe, documente de mare importanţă istorică privind evoluţia industriei extractive de petrol. Printr-o muncă deosebit de laborioasă, autorul a reuşit să culeagă o serie de scrisori ale diferiţilor producători de petrol către guvern, hotărîri cu privire la exploatarea ţiţeiului de pe diferite moşii particulare sau ale mănăstirilor, diferite contracte de concesionare, cereri pentru acordarea de investiţii în scopul descoperirii de surse de petrol etc.
Lucrarea se încheie cu un indice de nume şi locuri legate de istoria industriei petrolului românesc de la primele începuturi şi pînă în cea de a doua jumătate a secolului al XIX-lea.

● ● ● ●

A. Ionescu

STUDIUL STRUCTURII CATALIZATORILOR DE CUPRU PRIN ABSORBȚIE K*

Tehnicile actuale de raze X, foarte bine cunoscute în cataliza eterogenă, includ difracția, împrăștierea la unghiuri mici și spectroscopia de fluorescență. Structura fină a spectroscopiei de absorbție, deși este bine cunoscută de fizicieni nu este bine cunoscută în cercetările de cataliză. Cu toate că acest studiu prezintă un interes deosebit pentru cataliza eterogenă, el nu a fost utilizat, datorită atît dificultăților experimentale, cît și teoretice.

Cîteva aspecte fac spectroscopia K foarte interesantă pentru cercetările în cataliză, și anume:

1) sensibilitatea remarcabilă la condițiile chimice ale elementului studiat;

2) specificitatea referitoare la elementul a cărui condiție chimică trebuie studiată;

3) factorii experimentali care ușurează, în special, studiul elementelor din seria tranzițională, elemente interesante din punct de vedere catalitic;

4) abilitatea razelor X de a penetra materia, în sensul suporturilor catalitice sau depunerilor de catalizatori.

Dificultățile experimentale includ prepararea probei, intensitatea și stabilitatea fasciculului de raze X, precum și rezoluția. O rezoluție insuficientă produce, chiar pentru cele mai bune spectre, o obscurizare a detaliilor structurii fine.

Interpretarea de difracție

Pentru calculul spectrelor s-a pornit de la o ipoteză de tip Kronig [1], care consideră aspectele geometrice ale unui atom și ale vecinilor săi imediat apropiați în relație cu lungimea de undă a fotoelectronului. În acest sens emisia fotoelectronului va fi considerată ca o împrăștiere produsă de complexul format din fotonul X și un electron de lungime de undă λ. Acest complex apare cînd fotonul X traversează atomul. Dacă ansamblul electrostatic al atomului are dimensiuni eficace pentru „împrăștierea" unui electron la această lungime de undă, coeficientul de absorbție crește. În continuare s-a încercat să se exprime spectrul de absorbție K într-o formă asemănătoare funcției de difracție.

Se va exprima funcția spectrului de absorbție μ în forma:

$$\mu = \ln \frac{I_0}{I_{tr}}$$

unde:

I_{tr} este intensitatea transmisă;

I_0 — intensitatea incidentă pe probă, corectată pentru absorbția realizată de alți electroni decît electronii K ai elementului studiat și incluzînd grosimea probei.

Intensitatea transmisă a fotonilor X este egală cu intensitatea lor incidentă, minus intensitatea fotoelectronilor de lungime de undă λ emiși („împrăștiați") la toate unghiurile, $\Sigma I_{\hat{i}m}$:

$$I_{tr} = I_0 - \Sigma I_{\hat{i}m}$$

Deci:

$$\mu = -\ln\left(\frac{I_0 - \Sigma I_{\hat{i}m}}{I_0}\right)$$

sau:

$$\frac{\Sigma I_{\hat{i}m}}{I_0} = 1 - e^{-\mu}$$

Astfel, funcția totală de împrăștiere $\Sigma I_{\hat{i}m}/I_0$ poate fi obținută din funcția μ. Pentru valori, în general obținute pentru funcția μ și care sînt cuprinse între 0 și 1,5 se poate considera că:

$$\mu \approx \frac{\Sigma I_{\hat{i}m}}{I_0} \approx g\left(\frac{1}{\lambda}\right)$$

În această formă spectrul de absorbție este analog cu o funcție obișnuită de difracție:

$$\frac{I_{\hat{i}m}}{I_0} = f\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)$$

Spectrul de absorbție în forma dată va trebui să aibă un maxim pentru valori ale lui $1/\lambda$ care corespund la distanțele reciproce de la centrul atomului considerat pînă la atomii imediat învecinați. Problemele asociate cu studiile cantitative ale structurii bazate pe acest punct de vedere al spectrelor de absorbție de raze X pot fi astfel similare cu acelea puse la folosirea fasciculelor de electroni de energie comparabilă, 3 la 100eV, pentru studiul structurii cristaline prin difracție electronică.

Pe baza acestor considerații teoretice, în lucrare se expun o serie de informații privitoare la catalizatorii de Cu pe suport de — Al_2O_3, obținute prin metoda spectroscopiei K.

Anterior, sistemul oxid de cupru-alumină a fost studiat de Selwood [2] folosind măsurători de susceptibilitate magnetică, de Pierron [3], utili-

* Lucrarea a fost prezentată la al II-lea Simpozion de Cataliză, Sinaia 4—6 nr. 6, 1971.

zînd metoda DTA și analiza de difracție de raze X, și de Berger și Roth [4], folosind studii de RES. Cele mai multe dintre rezultatele lucrărilor anterioare au fost interpretate în sensul existenței fazei de oxid de cupru, precum și al variației gradului de dispersie a fazei care conține cupru. Prin metoda utilizată de autor s-a căutat să se obțină noi informații privitoare la natura chimică a fazelor foarte disperse.

Metode experimentale

Spectrele de absorbție K au fost înregistrate cu un spectrometru Norelco Philips Electronic Instruments, folosind un tub de crom drept tub de difracție. Ca monocromator s-a utilizat un cristal de NaCl (d = 2,821Å). În astfel de determinări uniformitatea și grosimea probei sînt mult mai importante decît în orice altă ramură a spectroscopiei. Cu probe sub formă de pulberi, aceasta poate fi o sursă importantă de spectre difuze. Din încercările făcute s-a ajuns la concluzia că un spectru optim se obține cînd dimensiunile particulelor de catalizator sînt de circa cinci ori mai mici decît grosimea stratului optim de probă. Pulberile au fost mojarate la dimensiuni ale particulelor mai mici de 100 mesh, asigurîndu-se astfel obținerea corectă a structurii fine a spectrului de absorbție. Dispunerea probei și a monocromatorului în aparat se poate urmări în figura 1.

S-a utilizat o fantă de divergență de 4°, o fantă de recepție de 0,003 in. și o fantă de împrăștiere de 1°. Detectarea fasciculului de raze X s-a realizat cu un contor Geiger, standard, operat la 1,8 kV. Tubul de raze X a fost operat la o tensiune de 18 kV și la un curent de 9 mA. Această limitare de tensiune a fost necesară pentru a evita reflecțiile secundare, ceea ce ar produce un spectru difuz și ar conduce la o pierdere a detaliilor structurii fine. Goniometrul a fost avansat manual cu un unghi de 0,01° pentru fiecare citire, iar instrumentul a fost reglat pentru a recepționa 10^5 cuante. Timpul necesar unei singure citiri a variat între 4 și 10 min.

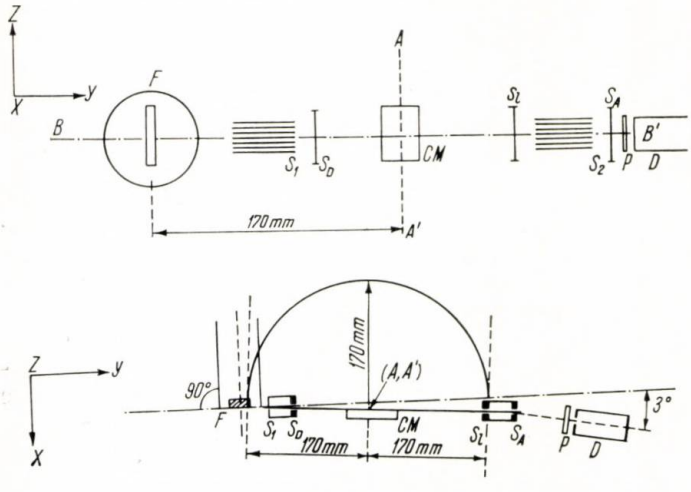


Fig. 1. Poziția reciprocă sursă de raze X — cristal monocromator — probă la obținerea spectrelor de absorbție K:
BB' — linia de propagare a fasciculului de raze X; AA' — linia de rotire a cristalului monocromator; F — fasciculul focalizat; S_1 — fanta de divergență Soller; S_D — fanta de divergență; S_R — fanta de recepție; S_2 — fanta de recepție Soller (la 90° față de S_1); S_A — fanta de împrăștiere; C_M — cristalul monocromator; P — proba.

Catalizatorii de cupru pe suport utilizați au fost preparați prin impregnarea unei γ — alumine (S_{spc} = 276,91 m^2/g), obținută din izopropilat de aluminiu triplu distilat, cu azotat de cupru. S-au realizat pentru concentrații, și anume: 0,5, 3, 6 și 9% (procente în greutate Cu). Catalizatorii impregnați au fost uscați 24 ore la 100°C și apoi calcinați la 530°C, timp de 12 ore. Materialele de referință au fost: cupru pur spectral și oxizi de cupru de puritate avansată. Aluminatul de cupru a fost preparat din azotat de aluminiu și azotat de cupru, după o metodă a lui Holgersson [5] modificată. Probele reduse au fost obținute prin încălzirea catalizatorilor la 500°C, timp de 24 ore, în curent de hidrogen purificat în prealabil prin difuzarea sa printr-un tub de Pd-Ag.

Măsurătorile de difracție de raze X au fost realizate cu același aparat. Existența compusului $CuAl_2O_4$, preparat prin metoda amintită, a fost verificată prin compararea datelor experimentale obținute de autor cu tabelele ASTM.

Toate calculele și programele au fost realizate cu un calculator Hewlett-Packard model 9100A.

Rezultate și discuții

În tabela 1 sînt prezentate valorile relative ale pragului de absorbție K pentru catalizatorii studiați, precum și pentru substanțele de referință, considerînd ca origine pragul de absorbție al cuprului metalic.

Se observă că valorile energetice ale pragului de absorbție sînt mai ridicate pe măsura creșterii gradului de oxidare a metalului, ceea ce confirmă legea experimentală a lui Kunzl [6].

Pe de altă parte, deși în compușii CuO și $CuAl_2O_4$ cuprul se găsește în aceeași stare de valență, pragul de absorbție pentru $CuAl_2O_4$ este deasupra celui corespunzător pentru CuO. Un rezultat asemănător a fost semnalat de Keeling [7], pentru CoO și $CoAl_2O_4$.

Studiul obișnuit de difracție de raze X nu poate pune în evidență existența unui compus spinelic $CuAl_2O_4$, decît eventual pentru catalizatorul cu 9% Cu. În tabela 2 sînt date comparativ valorile intensităților relative ale maximelor de difracție pentru proba de referință $CuAl_2O_4$ și pentru catalizatorii cu 9% și 6% Cu. Se observă că numai pentru proba cu 9% Cu se pot evidenția unele picuri ale aluminatului de cupru, dar în mod neconcludent.

Tabela 1

VALORILE PRAGULUI DE ABSORBȚIE K

Catalizator	Stare de oxidare	λ (Å)	ΔE (eV)	Coeficient de corelație
Cu metalic	redus	1,36594	0,00	—0,9954
Cu_2O		1,36573	1,35	—0,9989
CuO		1,36505	5,88	—0,9996
$CuAl_2O_4$		1,36478	7,71	—0,9974
3%Cu/Al_2O_3	oxidat	1,36447	9,77	—0,9898
6%Cu/Al_2O_3	oxidat	1,36478	7,66	—0,9995
9%Cu/Al_2O_3	oxidat	1,36464	8,61	—0,9942
3%Cu/Al_2O_3	redus	1,36485	7,21	—0,9992
6%Cu/Al_2O_3	redus	1,36473	8,00	—0,9955
9%Cu/Al_2O_3	redus	1,36487	7,06	—0,9953

Tabela 2

VALORILE INTENSITĂȚILOR RELATIVE ALE SPECTRELOR DE DIFRACȚIE X

Catalizator \ d (Å)	1,42	2,43	1,55	2,84
$CuAl_2O_4$	100	90	90	40
$9\%Cu/Al_2O_3$	0	90*	5	0
$6\%Cu/Al_2O_3$	0	0	0	0

* Acest maxim de difracție a fost luat ca referință pentru acest catalizator.

Acest fapt ne-a determinat să încercăm utilizarea unei metode mult mai fine, pe care am găsit-o a fi absorbția K. Din păcate, chiar cu această metodă nu se pot obține informații privitoare la un catalizator cu o dispersie foarte mare a metalului, cum ar fi acela cu 0,5% Cu (cel puțin în condițiile noastre experimentale).

Formarea unui aluminat de cupru prin interacțiunea între CuO și γ-Al_2O_3 este plauzibilă, deoarece γ-alumina constă dintr-o rețea avînd oxigenii dispuși compact și cu *vacanțe* tetraedrale care pot fi ocupate de ioni-bivalenți, pentru a forma o structură spinelică. Existența unei interacțiuni chimice între CuO și Al_2O_3 a fost presupusă de V o g e și A t k i n s [8], dar pînă în ultimul timp nu au existat date spectroscopice care să evidențieze natura compusului format.

Metoda utilizată de autor indică faptul că, la concentrații joase sau intermediare, ionii de cupru pot exista într-un ansamblu cristalografic similar cu acela al aluminatului de cupru, mai mult decît cu cel al oxidului de cupru. Se observă acest lucru foarte bine (tabela 1), în special pentru concentrațiile de 6% și 9% Cu. Diferența mai mare pentru catalizatorul cu 3% Cu se datorește, probabil, faptului că dispersia fiind mai mare în acest caz, interacțiunea între cristalitele de $CuAl_2O_4$ și γ -alumină este mult mai puternică, conducînd la o distorsiune mult mai accentuată a învelișului electronic al cuprului.

Compararea structurii fine a spectrelor catalizatorilor reduși cu acelea ale cuprului metalic sau ale aluminatului de cupru arată o similitudine mai pronunțată între catalizatorii reduși și $CuAl_2O_4$, decît între aceștia și cuprul metalic (fig. 2).

Acest lucru este, de altfel, susținut și de faptul că valorile pragului de absorbție pentru catalizatorii reduși sînt mai apropiate de acelea ale aluminatului de cupru decît de valoarea corespunzătoare a cuprului metalic ceea ce demonstrează că la acești catalizatori reductibilitatea cuprului este mult micșorată datorită formării acestor cristalite de $CuAl_2O_4$.

Rezultatele obținute de B e r g e r și R o t h [4] prin studii de RES sugerează existența a trei specii diferite de cupru: ioni de cupru în diluție magnetică, o fază de suprafață de aluminat de cupru și cristalite de CuO. Rezultatele obținute de autori permit să se susțină existența acestei faze de $CuAl_2O_4$ în catalizatorii studiați, fără a se nega faptul că cele trei faze amintite pot coexista și pot modifica atît structura catalizatorului, cît și activitatea sa chimică.

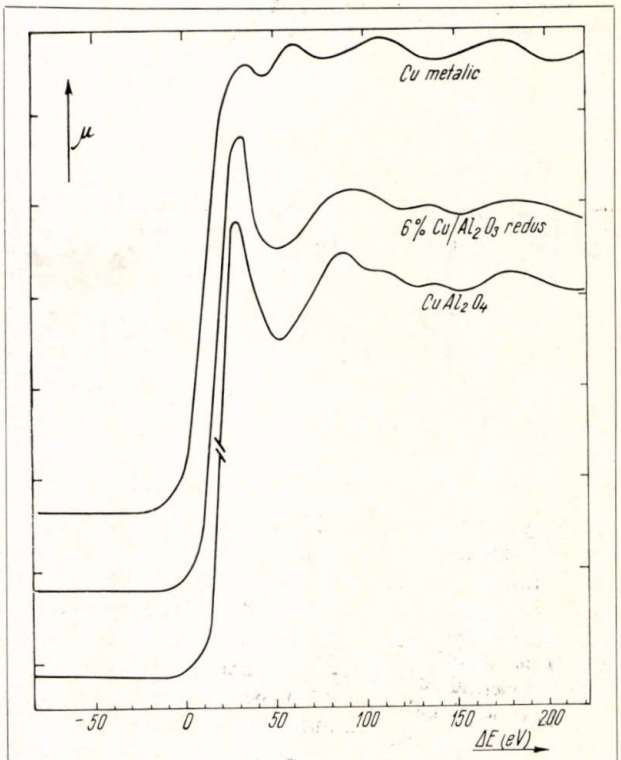


Fig. 2. Spectrele de absorbție *K* ale compușilor cuprului comparativ cu spectrul catalizatorului 6% Cu/Al_2O_3 (coeficientul de absorbție μ în unități arbitrare).

Se poate, de asemenea, afirma că variațiile care există în valorile pragurilor de absorbție se datoresc existenței în volumul catalizatorului a fazei de ion cupric, și deci că faza de $CuAl_2O_4$ există mai probabil la suprafața particulelor de catalizator decît în volumul său.

În concluzie, se consideră că această metodă, utilizată destul de puțin la studiul catalizatorilor permite studierea și punerea în evidență a fazelor active și pentru alte tipuri de catalizatori cu metale tranziționale și, de asemenea, că este necesară revizuirea conceptului că metalul sau oxidul metalic respectiv interacționează ca atare cu suportul, ci probabil interacțiunea are loc între compuși complecși și suport.

Sîntem datori să mulțumim pe această cale dr. P. W. S e l w o o d de la University of California, care ne-a creat condițiile de realizare a acestor determinări, precum și dr. L. M. W e b b e r pentru discuțiile critice referitoare la această lucrare.

Bibliografie

1. H a r t r e e, D. R., K r o n i g, R. L. și P e t e r s e n, H. În: Physica **1**, 1934, p. 895.
2. S e l w o o d, P. W. și D a l l a s, N. S. În: J. Am. Chem. Soc. **70**, 1948, p. 2145; J a c o b s o n, P. A. și S e l w o o d, P. W. În: J. Am. Chem. Soc. **76**, 1954, p. 2 641.
3. P i e r r o n, E. D., R a s h k i n, J. A. și R o t h, J. F. În: J. Catalysis **9**, 1967, p. 38.
4. B e r g e r, P. A. și R o t h, J. F. În: J. Phys. Chem. **71**, 1967, p. 4 307.
5. H o l g e r s s o n, L. În: Z. Anorg. Chem. **204**, 1932, p. 378.
6. K u n z l, V. În: Coll. Trav. Chim. Tchécosl. **4**, 1932, p. 213.
7. K e e l i n g, R. O. În: J. Chem. Phys. **31**, 1959, p. 279.
8. V o g e, H. H. și A t k i n s, L. T. În: J. Catalysis **1**, 1962, p. 171.

* * *

C. Luca, C. Nedea, I. Voin

DIAGRAME TENSIUNE—*p*H PENTRU SISTEMUL Ni—HOH—NH_3

Diagramele tensiune-*p*H calculate de Pourbaix [1] pentru sisteme simple metal-apă au adus un aport important la rezolvarea unor probleme de coroziune, chimie analitică, electrodepuneri, geologie etc. Aceste diagrame au devenit de mult un instrument de lucru în domeniile amintite.

Plecînd de la ideea competitivității complexe între echilibrele cu schimb de electroni, protoni și ioni sau molecule, în ultimul timp s-a pus problema calculării de diagrame tensiune-*p*H pentru sisteme ternare metal-ligand-apă [2—4]. Astfel de diagrame prezintă într-o formă sugestivă și direct accesibilă corelarea unui număr foarte mare de proprietăți chimice și electrochimice și permit să se prevadă reacțiile de oxidoreducere la orice valoare a *p*H-ului și la orice concentrație a agentului de complexare. În realitate, tocmai aceste diagrame corespund sistemelor întîlnite în practică și ele vor servi la rezolvarea directă a unor probleme de coroziune și protejare electrochimică împotriva coroziunii, probleme de electrometalurgie, analiză electrochimică etc.

În legătură cu cele prezentate autorii și-au propus să calculeze și să traseze diagramele tensiune-*p*H pentru sistemele ternare metal-HOH-NH_3. Într-o lucrare anterioară [4] au fost publicate diagramele sistemului Cd — HOH — NH_3. În continuare, sînt redate rezultatele obținute asupra sistemului Ni — HOH — NH_3.

Sistemul Ni—HOH—NH_3

Ținînd seamă de studiile publicate asupra comportării chimice și electrochimice a nichelului în soluție apoasă [1,5,6] asupra comportării chimice și electrochimice a amoniacului [1] și asupra comportării chimice a ionului de Ni în soluțiile de amoniac [7], s-au stabilit ecuațiile diferitelor procese chimice și electrochimice susceptibile a se produce (ținînd seamă de valorile entalpiilor libere de formare standard din tabela 1) atunci cînd nichelul se găsește în soluție apoasă în prezența amoniacului.

Pentru amoniacații complecși de nichel, entalpiile libere de formare standard au fost calculate folosind constantele de stabilitate:

$\beta_1 = 10^{2,35}$; $\beta_2 = 10^{4,26}$; $\beta_3 = 10^{5,81}$; $\beta_4 = 10^{7,04}$;

$\beta_5 = 10^{7,80}$; $\beta_5 = 10^{8,31}$ [7].

Tabela 1

ENTALPIILE LIBERE DE FORMARE STANDARD ÎN KCAL/MOL, LA 25°C

H^+	0	NO_2^-	— 8,250
HO^-	— 37,595	$Ni(NH_3)^{2+}$	—21,106
HOH	— 56,690	$Ni(NH_3)_2^{2+}$	—30,056
Ni	0	$Ni(NH_3)_3^{2+}$	—38,529
Ni^{2+}	— 11,530	$Ni(NH_3)_4^{2+}$	—46,565
NiO	*a)* — 51,610 (hidratat) *b)* — 51,300	$Ni(NH_3)_5^{2+}$	—54,084
NH_3	— 6,360	$Ni(NH_3)_6^{2+}$	—61,016
NH_4^+	— 19,000		

Reacțiile chimice și electrochimice considerate sînt trecute în tabela 2.

Tabela 2

REACȚII CHIMICE ȘI ELECTROCHIMICE ALE SISTEMULUI Ni — HOH — NH_3

1. $Ni^{2+} + 2H_2O = HNiO_2^- + 3H^+$
   $pH = 10,13$
2. $Ni + H_2O = NiO + 2H^+ + 2\ e^-$
   a. $E_0 = 0,110 - 0,0591\ pH$
   b. $E_0 = 0,116 - 0,0591\ pH$
3. $3NiO + H_2O = Ni_3O_4 + 2H^+ + 2e^-$
   a. $E_0 = 0,817 - 0,0591\ pH$
   b. $E_0 = 0,876 - 0,0591\ pH$
4. $2NiO + H_2O = Ni_2O_3 + 2H^+ + 2e^-$
   a. $E_0 = 1,032 - 0,0591\ pH$
   b. $E_0 = 1,020 - 0,0591\ pH$
5. $2Ni_3O_4 + H_2O = 3Ni_2O_3 + 2H^+ + 2e^-$
   $E_0 = 1,305 - 0,0591\ pH$
6. $Ni_2O_3 + H_2O = 2NiO_2 + 2H^+ + 2e^-$
   $E_0 = 1,434 - 0,0591\ pH$
7. $Ni^{2+} + H_2O = NiO + 2H^+$
   a. $\log [Ni^{2+}] = 12,18 - 2\ pH$
   b. $\log [Ni^{2+}] = 12,41 - 2\ pH$
8. $NiO + H_2O = HNiO_2^- + H^+$
   a. $\log [HNiO_2^-] = -18,22 + pH$
   b. $\log [HNiO_2^-] = -17,99 + pH$
9. $Ni = Ni^{2+} + 2e^-$
   $E_0 = -0,250 - 0,0295 \log [Ni^{2+}]$
10. $Ni + 2H_2O = HNiO_2^- + 3H^+ + 2e^-$
    $E_0 = 0,648 - 0,0886\ pH + 0,0295 \log [HNiO_2^-]$
11. $3Ni^{2+} + 4H_2O = Ni_3O_4 + 8H^+ + 2e^-$
    $E_0 = 1,977 - 0,2364\ pH - 0,0886 \log [Ni^{2+}]$
12. $3HNiO_2^- + H^+ = Ni_3O_4 + 2H_2O + 2e^-$
    $E_0 = -0,718 + 0,0295\ pH - 0,0886 \log [HNiO_2^-]$

Tabela 2 (continuare)

13. $2Ni^{2+} + 3H_2O = Ni_2O_3 + 6H^+ + 2e^-$
$E_0 = 1{,}753 - 0{,}1773\ pH - 0{,}0591 \log [Ni^{2+}]$
14. $Ni^{2+} + 2H_2O = NiO_2 + 4H^+ + 2e^-$
$E_0 = 1{,}593 - 0{,}1182\ pH - 0{,}0295 \log [Ni^{2+}]$
15. $Ni^{2+} + HN_4^+ = Ni(NH_3)^{2+} + H^+$
$pH = 6{,}93$
16. $Ni(NH_3)^{2+} + NH_4^+ = Ni(NH_3)_2^{2+} + H^+$
$pH = 7{,}44$
17. $Ni(NH_3)_2^{2+} + NH_4^+ = Ni(NH_3)_3^{2+} + H^+$
$pH = 7{,}85$
18. $Ni(NH_3)_3^{2+} + NH_4^+ = Ni(NH_3)_4^{2+} + H^+$
$pH = 8{,}23$
19. $Ni(NH_3)_4^{2+} + NH_4^+ = Ni(NH_3)_5^{2+} + H^+$
$pH = 8{,}68$
20. $Ni(NH_3)_5^{2+} + NH_4^+ = Ni(NH_3)_6^{2+} + H^+$
$pH = 9{,}20$
21. $Ni + NH_4^+ = Ni(NH_3)^{2+} + H^+ + 2e^-$
$E_0 = -0{,}08340 - 0{,}0295\ pH$
22. $Ni + 2NH_4^+ = Ni(NH_3)_2^{2+} + 2H^+ + 2e^-$
$E_0 = -0{,}13652 - 0{,}0591\ pH$
23. $Ni + 3NH_4^+ = Ni(NH_3)_3^{2+} + 3H^+ + 2e^-$
$E_0 = 0{,}37287 - 0{,}0885\ pH$
24. $Ni + 4NH_4^+ = Ni(NH_3)_4^{2+} + 4H^+ + 2e^-$
$E_0 = 0{,}61126 - 0{,}118\ pH$
25. $Ni + 5NH_4^+ = Ni(NH_3)_5^{2+} + 5H^+ + 2e^-$
$E_0 = 0{,}86107 - 0{,}1477\ pH$
26. $Ni + 6NH_4^+ = Ni(NH_3)_6^{2+} + 6H^+ + 2e^-$
$E_0 = 1{,}13783 - 0{,}177\ pH$
27. $Ni + 6NH_3 = Ni(NH_3)_6^{2+} + 2e^-$
$E_0 = -0{,}50653$
28. $NiO + NH_3 + 2H^+ = Ni(NH_3)^{2+} + H_2O$
$pH = 7{,}912$
29. $NiO + 2NH_3 + 2H^+ = Ni(NH_3)_2^{2+} + H_2O$
$pH = 8{,}828$
30. $NiO + 3NH_3 + 2H^+ = Ni(NH_3)_3^{2+} + H_2O$
$pH = 9{,}543$
31. $NiO + 4NH_3 + 2H^+ = Ni(NH_3)_4^{2+} + H_2O$
$pH = 10{,}069$
32. $NiO + 5NH_3 + 2H^+ = Ni(NH_3)_5^{2+} + H_2O$
$pH = 10{,}376$
33. $NiO + 6NH_3 + 2H^+ = Ni(NH_3)_6^{2+} + H_2O$
$pH = 10{,}434$
34. $Ni(NH_3)^{2+} + 3H_2O = NiO + NO_2^- + 9H^+ + 6e^-$
$E_0 = 0{,}9491 - 0{,}088\ pH - 0{,}01 \log [Ni(NH_3)^{2+}] + 0{,}01 \log [NO_2^-]$
35. $Ni(NH_3)_2^{2+} + 5H_2O = NiO + 2NO_2^- + 16H^+ + 12e^-$
$E_0 = 0{,}8868 - 0{,}079\ pH - 0{,}005 \log [Ni(NH_3)_2^{2+}] + 0{,}01 \log [NO_2^-]$
36. $Ni(NH_3)_3^{2+} + 7H_2O = NiO + 3NO_2^- + 23H^+ + 18e^-$
$E_0 = 0{,}8649 - 0{,}076\ pH - 0{,}003 \log [Ni(NH_3)_3^{2+}] + 0{,}01 \log [NO_2^-]$
37. $Ni(NH_3)_4^{2+} + 9H_2O = NiO + 4NO_2^- + 30H^+ + 24e^-$
$E_0 = 0{,}8531 - 0{,}074\ pH - 0{,}0025 \log [Ni(NH_3)_4^{2+}] + 0{,}01 \log [NO_2^-]$
38. $Ni(NH_3)_5^{2+} + 11H_2O = NiO + 5NO_2^- + 37H^+ + 30e^-$
$E_0 = 0{,}8455 - 0{,}073\ pH - 0{,}002 \log [Ni(NH_3)_5^{2+}] + 0{,}01 \log [NO_2^-]$
39. $Ni(NH_3)_6^{2+} + 13H_2O = NiO + 6NO_2^- + 44H^+ + 36e^-$
$E_0 = 0{,}8394 - 0{,}072\ pH - 0{,}0016 \log [Ni(NH_3)_6^{2+}] + 0{,}01 \log [NO_2^-]$
40. $NH_3 + H^+ = NH_4^+$
$pH = 9{,}27$
41. $NO_2^- + 8H^+ + 6e^- = NH_4^+ + 2H_2O$
$E_0 = 0{,}8972 - 0{,}0788\ pH$
42. $NO_2^- + 7H^+ + 6e^- = NH_3 + 2H_2O$
$E_0 = 0{,}8058 - 0{,}069\ pH$

Pentru fiecare dintre reacţiile date în tabela 2 s-a calculat condiţia de echilibru la 25°C, aplicînd următoarele relaţii:

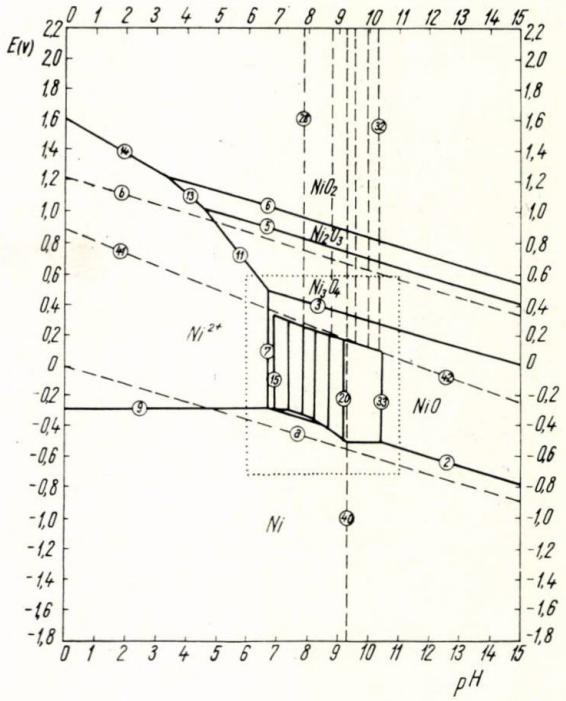


Fig. 1. Diagrama de echilibru tensiune — pH pentru sistemul ternar Ni — HOH — NH_3, la 25°C.

— pentru reacţiile chimice de forma:

$$\sum \nu\,(M) = O,$$

$$\sum \nu \log (M) = \log K. \qquad (1)$$

cu:

$$\log K = -\frac{\sum \nu \mu^\circ}{1\ 363} \qquad (2)$$

— pentru reacţiile electrochimice de forma:

$$\sum \nu\,(M) + ne^- = 0;$$

$$E_0 = E_0^0 + \frac{0{,}05916}{n} \sum \nu \log (M) \qquad (3)$$

cu:

$$E_0^0 = \frac{\sum \nu \mu^\circ}{23\,060\ n} \qquad (4)$$

În cazul reacţiilor chimice la care participă ionii de hidrogen:

$$aA + cHOH \rightleftarrows bB + mH^+ \qquad (5)$$

condiţia de echilibru va fi:

$$\log \frac{(B)^b}{(A)^a} = \log K + m\ pH \qquad (6)$$

Pentru reacţiile electrochimice la care participă şi ionii de hidrogen:

$$aA + cHOH + ne^- \rightleftarrows bB + mH^+ \qquad (7)$$

condiţia de echilibru va fi:

$$E_0 = E_0^0 - \frac{0{,}05916\ m}{n} pH + \frac{0{,}05916}{n} \log \frac{(A)^a}{(B)^b} \qquad (8)$$

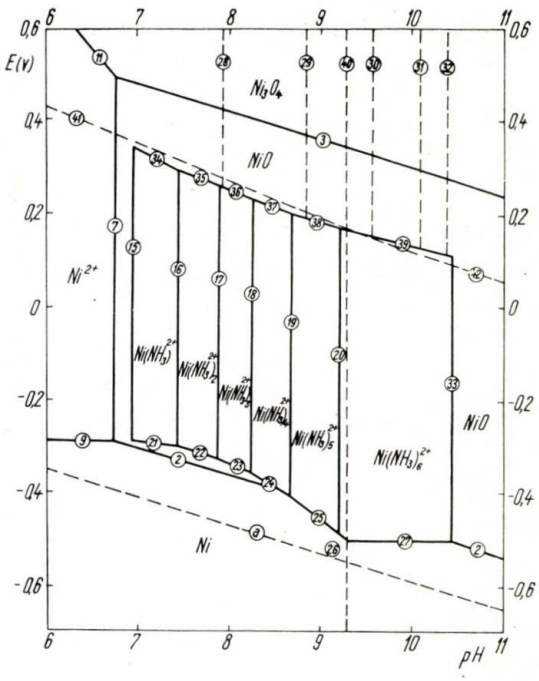


Fig. 2. Diagrama de echilibre tensiune — pH pentru sistemul ternar Ni — HOH — NH_3.

Considerînd apoi tensiunea E_0 și pH-ul ca variabile independente, iar funcțiile logaritmice ca parametri de concentrație, a fost trasată diagrama de echilibre tensiune-pH din figura 1.

Diagrama din figura 1 a fost trasată pentru o concentrație de 0,05 mol. l^{-1} în $NiSO_4$ și 1 mol. l^{-1} în amoniac, la 25°C.

Pe această diagramă, dreapta *a* reprezintă echilibrul de reducere a apei conform reacției:

$$H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e^-$$

la o presiune de o atmosferă a hidrogenului, iar dreapta *b* reprezintă echilibrul de oxidare a apei după relația:

$$2\ HOH \rightleftarrows O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

la presiunea de o atmosferă a oxigenului.

Considerînd relațiile de tip (6) și (8) pentru condițiile în care $(A) = (B)$, se obțin relațiile:

$$pH = -\frac{\log K}{m} \qquad (9)$$

care pe diagramă sînt drepte paralele cu ordonata și delimitează domeniile de predominare relativă a speciilor *A* și *B*, sau:

$$E_0 = E_0^0 - \frac{0{,}05916\ m}{n} pH \qquad (10)$$

(în care E_0^0 este tensiunea-standard), care reprezintă pe diagramă curbe ce delimitează domeniile de stabilitate relativă a speciilor *A* și *B*.

Prezența ligandului NH_3, implică numai calcule de concentrații la echilibru care sînt efectuate cu ajutorul constantelor de stabilitate a speciilor complexe care se formează.

În figura 2 se reproduce la scară mărită regiunea încadrată din figura 1, care corespunde domeniilor de E_0 și pH, în care prezența amoniacului influențează comportarea chimică și electrochimică a nichelului.

Interpretarea diagramei de echilibrare al sistemului ternar Ni — HOH — NH_3

Comparînd diagrama sistemului ternar Ni — HOH — NH_3 la un raport Ni^{2+} / NH_3 de 0,05/1, cu diagrama sistemului simplu Ni — HOH, la aceeași concentrație de Ni^{2+} (fig. 3), se constată următoarele:

— prezența amoniacului în soluție nu influențează comportarea electrochimică a nichelului pînă la valori ale pH în jur de 7. Diagrama tensiune-pH a sistemului ternar este identică în domeniul acid cu diagrama sistemului simplu Ni — HOH. Acest lucru se explică prin faptul că, în mediul acid, amoniacul este practic protonat în întregime, așa cum arată condiția de echilibru 40;

— în prezența amoniacului, un electrod de nichel devine mai puțin nobil în domeniul de pH cuprins între 8,5 și 10,5. Domeniul de stabilitate a nichelului coboară în acest interval de pH la valori mai negative ale tensiunii de electrod. Evident, cu cît concentrația amoniacului este mai mare, cu atît electrodul de nichel devine mai puțin negativ;

— zona de pasivizare a nichelului la pH-uri mai mari de 7 este micșorată în mod însemnat de prezența amoniacului, așa cum se observă prin compararea din figurile 4 și 5, în care se reprezintă zonele de pasivizare, coroziune și imunitate a nichelului în absența și, respectiv, în prezența amoniacului. Micșorarea zonei de pasivizare a nichelului în prezența amoniacului se datorește faptului că oxidul de nichel

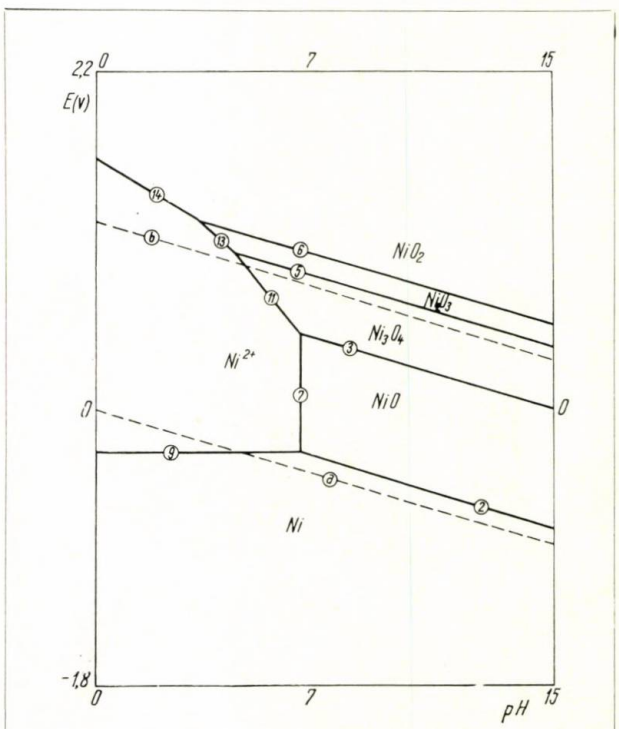


Fig. 3. Diagrama de echilibre tensiune-pH pentru sistemul simplu Ni — HOH la 25°C.

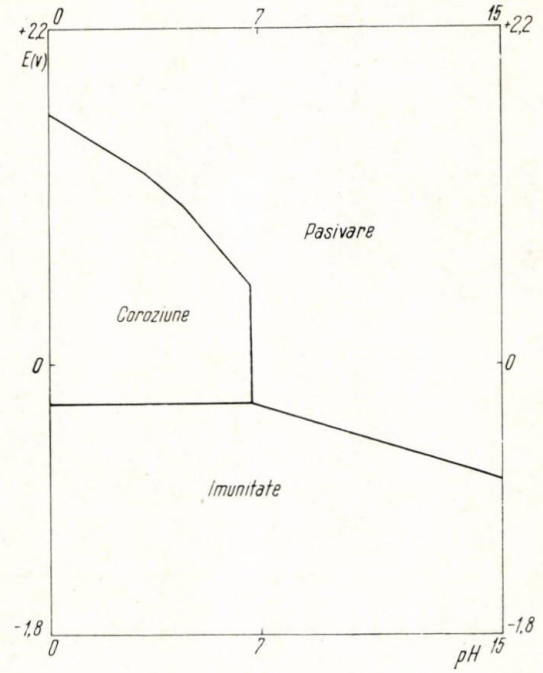


Fig. 4. Zonele de pasivizare, coroziune şi imunitate a nichelului în absenţa amoniacului.

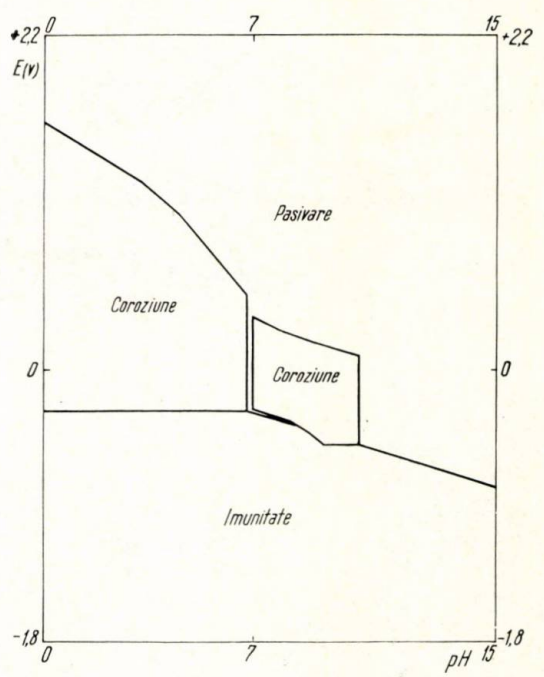


Fig. 5. Zonele de pasivizare, coroziune şi imunitate a nichelului în prezenţa amoniacului.

NiO (sau hidratat $Ni(OH)_2$) nu poate exista în prezenţa amoniacului decît la *p*H-uri mai mari de 10,5. Pasivizarea nichelului în domeniul de *p*H cuprins între 7 şi 10,5 are loc practic la tensiuni de electrod mai mari de aproximativ 400 mV;

— comparînd din nou figurile 4 şi 5 se observă că zona de coroziune este, dimpotrivă, mult mărită de prezenţa amoniacului. Zona de imunitate a nichelului metalic este cel mai puţin afectată de prezenţa amoniacului. Protejarea electrolitică a nichelului împotriva coroziunii necesită, în prezenţa amoniacului, tensiuni negative mai mari în domeniul de *p*H cuprins între 7 şi 10,5, cu un maxim în jur de *p*H = 9.

Din punct de vedere analitic, este important să se observe că, deoarece, în domeniul de *p*H 8,5—10,5, electrodul de nichel nu se pasivizează în prezenţa amoniacului, acesta ar putea funcţiona ca un electrod de speţa a doua (metal-complex [8, 9, 10]), indicînd concentraţia amoniacului. Evident, funcţia de electrod va fi mixtă, de *p*H şi de $p[NH_3]$, între *p*H = 8,5 şi *p*H = 9,3, şi numai de $p[NH_3]$ la *p*H 9,3. Interpretarea domeniului de comportare a unui electrod de nichel ca electrod metal-complex, făcute de autori, este de ordin teoretic şi trebuie verificată experimental. Această verificare este necesară în cazul nichelului, deoarece, aşa cum a arătat Piontelli [5] procesul de bază

$$Ni \rightleftarrows Ni^{2+} + 2e^-$$

este practic ireversibil, ceea ce poate face ca şi procesul:

$$Ni + n\,NH_3 \rightleftarrows Ni(NH_3)_n^{2+} + 2e^-$$

să fie ireversibil. Pe de altă parte, faptul că pe electrodul de nichel degajarea hidrogenului corespunde la o valoare mare de supratensiune (Petcherskaia şi Stender [11]) ar putea, de asemenea, să împiedice funcţionarea normală a electrodului.

Bibliografie

1. Pourbaix, M. Allas d'équilibres électrochimiques, Gauthier-Villars et C-ie. Paris 1963.
2. Hoar, T. şi Rothwell, G. In: Electrochim. Acta, **15**, 1970. p. 1037.
3. Melendez, A. şi Brenet, J. In: Electrochim. Acta **15**, 1970, p. 173.
4. Luca, C. şi Nedea, C. Lucrările celei de-a III-a Conferinţe naţionale de chimie analitică, **I**, Braşov-România, 1971, p. 117.
5. Piontelli, R. Sul comportamento electrochimico dei metalli Ricerca Scientifica, **17**, sept-oct. 1947.
6. Foresti, B. In: Gazz, Chim. Ital. **67**, 1937, p. 399.
7. Lloyd, R. Thesis, Temple Univ. Philadelphia, Penn. Microfilm 12401.
8. Luca, C., Magearu, V. şi Popa, G. In: J. Electroanal. Chem. **12**, 1966, p. 45.
9. Luca, C. În: Bull. Soc. Chim. France **7**, 1967, p. 2556.
10. Popa, Gr., Magearu, V. şi Luca, C. În: J. Electroanal. Chem. **17**, 1968, p. 335.
11. Petcherskaia, G. şi Stender, V. Y. În: Zhur. Fiz. Khim. **24**, 1950, p. 856.

* * *

V. Părăuşanu, F. Daneş şi O. Landauer

Criterii de separare a ionilor cu proprietăţi fizico-chimice apropiate prin difuziune în schimbători de ioni

Printre metodele de separare cunoscute există unele bazate pe repartiţia diferită a substanţelor între faze: distilarea fracţionată, extracţia cu solvenţi selectivi, absorbţia şi altele bazate pe diferenţe referitoare la vitezele de transfer de masă: difuziunea prin pereţii poroşi etc. În schimbul ionic sînt posibile, principial, ambele variante, dar pînă în prezent separările prin schimb ionic se fac numai la echilibru, pe cînd separarea bazată pe diferenţa vitezelor de schimb ionic a fost numai sugerată [1], fără a fi însă studiată şi aplicată.

Se poate arăta că, în cazul a doi ioni de aceeaşi valenţă şi a căror constantă de echilibru este practic egală cu unitatea, nu este posibilă o separare a ionilor prin metoda de schimb ionic la echilibru. Dacă însă, vitezele de transfer de masă ale celor doi ioni sînt diferite, este posibilă totuşi separarea lor.

În cazul unui sistem de doi ioni, vitezele lor de migrare se egalează, din cauza necesităţii menţinerii neutralităţii electrice a fiecărei faze [1]. În aceste condiţii, efectul maxim de separare va fi obţinut în condiţii de echilibru, şi acest efect este nul în cazul constantei de echilibru egală cu unitatea. Pentru valorificarea diferenţei dintre vitezele de schimb este necesar să existe în sistem un al treilea ion denumit în cele ce urmează „ion terţ". În aceste condiţii, oprirea procesului înainte de echilibru duce la o separare mai bună decît cea obţinută în condiţii de echilibru.

Pentru a evita complicaţiile ivite la introducerea unui ion străin în sistem, acest ion terţ se alege astfel încît să poată fi uşor separat ulterior. Pentru separările de cationi bivalenţi, este indicată alegerea ionului Na^+ uşor accesibil, necorosiv şi uşor de separat ulterior, prin procedeele de schimb ionic la echilibru, bazate pe electroselectivitate [3].

Separarea bazată pe diferenţe între vitezele de schimb ionic este posibilă indiferent de etapa determinată de viteză a schimbului ionic — difuziune în film sau cea în granulă. În cele ce urmează se studiază cazul unei cinetici difuzionale interne — cazul cel mai des întîlnit în practică şi în care diferenţele între vitezele de transfer ale ionilor sînt mai substanţiale.

Se adoptă ca ecuaţie cinetică modelul difuzional al lui Boyd (4) în aproximaţia dată de Vermeulen (5):

$$F = \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi Dt}{r_0^2}\right)\right]^{1/2}$$

unde:

F este gradul de realizare a echilibrului, echivalent cu „coordonata de reacţie" din reacţiile chimice obişnuite;
D — coeficientul de difuziune, cm^2/s;
t — timpul, s;
r_0 — raza granulei sferice, cm.

Pentru simplificare, se tratează cazul separării a doi ioni bivalenţi A şi B, găsiţi într-o soluţie de ion terţ monovalent în mare exces, astfel încît fracţiile molare ale ionilor bivalenţi să fie mult mai mici decît fracţia molară a ionului monovalent, atît în soluţie, cît şi în ionit. Se presupune schimbul ionic complet neselectiv. În acest caz, constanta de echilibru a schimbului ionic între unul din ionii bivalenţi şi cel monovalent:

$$K_{1,A} = K = \frac{C_1}{q_1}\sqrt{\frac{q_A}{c_A}} = \frac{C_2}{q_2}\sqrt{\frac{q_B}{c_B}}$$

unde q_A, q_B, q_1 — sînt concentraţiile celor trei ioni (A, B şi a celui monovalent), iar C_A, C_B, C_1 — concentraţiile corespunzătoare din faza lichidă, şi care poate fi aproximată prin:

$$K = \sqrt{\frac{y_A C_0}{x_A q_0}} = \sqrt{\frac{y_B C_0}{x_B q_0}}$$

unde: x_A, x_B, y_A, y_B sînt fracţiile molare corespunzătoare ionilor A, B în faza solidă, respectiv lichidă, iar C_0 şi q_0 reprezintă concentraţiile ionice globale în soluţie, respectiv în ionit. Dependenţa practică este astfel înlocuită printr-o dependenţă liniară între concentraţia din ionit şi cea din soluţie.

Pe baza aplicării metodei difuzionale de separare propuse, se poate concepe o instalaţie de purificare în trepte, care amplifică separarea celor doi ioni pînă la gradul de puritate dorit.

Fiecare unitate de separare este compusă dintr-un recipient conţinînd ionit, recipient în care se introduc succesiv două porţiuni de soluţie — una mai bogată în ioni A şi B, cealaltă mai bogată în ion terţ (sodiu). Conform celor arătate, este de aşteptat o concentrare a ionului mai lent difuzibil în porţiunea de soluţie iniţial mai bogată în ioni A şi B şi o concentrare a ionului mai rapid difuzibil în porţiunea de soluţie iniţial mai săracă în ioni A şi B.

În cazul unor concentraţii mici ale ionilor A şi B, în soluţie şi în ionit, în raport cu concentraţia ionilor Na^+, comportarea lor va fi independentă.

La separarea Ni^{2+}/Co^{2+}, în care Na^+ este ion terț, se va nota:

A, B — ionul bivalent lent, respectiv rapid;
C_1, C_2 — concentrația sodiului la trecerea I, respectiv II;
τ_1, τ_2 — durata trecerii I, respectiv II;
L_1, L_2 — volumul de lichid la trecerea I, respectiv II;
K — constanta de echilibru al schimbului ionic;
S — cantitatea de ionit;
X_1, X_2 — fracția molară a ionului A în soluție, la trecerea I, respectiv II, inițial;
X'_1, X'_2 — fracția molară a ionului A în soluție, la trecerea I, respectiv II, final;
X'_{1b}, X'_{2b} — fracția molară a ionului A în soluție, la trecerea I, respectiv II, la echilibru;
u_1, u_2 — fracția molară a ionului B în soluție, la trecerea I, respectiv II, inițial;
u'_1, u'_2 — fracția molară a ionului B în soluție, la trecerea I, respectiv II, final;
u'_{1e}, u'_{2e} — fracția molară a ionului B în soluție, la trecerea I, respectiv II, la echilibru;
Y_1, Y_2 — fracția molară a ionului A în ionit, înainte de trecerea I, respectiv II;
Y_{1b}, Y_{2b} — fracția molară a ionului A în ionit la echilibru, la trecerea I, respectiv II;
Z_1, Z_2 — fracția molară a ionului A în ionit, înainte de trecerea I, respectiv II;
Z_{1b}, Z_{2b} — fracția molară a ionului A în ionit, la echilibru la trecerea I, respectiv II;
q_0 — capacitatea de schimb a ionitului;
D, E — coeficientul de difuziune al ionilor A, respectiv B, în ionitul în forma Na;
F_1, F_2 — gradul de realizare al echilibrului pentru ionul A la trecerea I, respectiv II;
G_1, G_2 — gradul de realizare al echilibrului pentru ionul B la trecerea I, respectiv II;
r_0 — raza granulelor de ionit.

$$p_1 = \frac{C_1}{K^2 q_0}; \quad p_2 = \frac{C_2}{K^2 q_0}; \quad r_1 = \frac{L_1 C_1}{S q_0}; \quad r_2 = \frac{L_2 C_2}{S q_0}$$

Se obțin pentru ionul A relațiile:

a) echilibrul trecerii I, respectiv II:

$$x'_{1b} = p_1 y_{1b} \tag{1}$$

$$x'_{2b} = p_2 y_{2b} \tag{2}$$

b) definiția gradului de realizare a echilibrului:

$$F_1 = \frac{y_2 - y_1}{y_{1b} - y_1} \tag{3}$$

$$F_2 = \frac{y_1 - y_2}{y_{2b} - y_2} \tag{4}$$

c) bilanțul de materiale:

$$r_1 = \frac{y_1 - y_2}{x'_1 - x_1} \tag{5}$$

$$r_2 = \frac{y_2 - y_1}{x'_2 - x_2} \tag{6}$$

d) bilanțul de materiale la echilibru:

$$r_1 = \frac{y_1 - y_{1b}}{x'_{1b} - x_1} \tag{7}$$

$$r_2 = \frac{y_2 - y_{2b}}{x'_{2b} - x_2} \tag{8}$$

Înlocuind X'_{1b} din ecuația (1) în (7) și X'_{2b} din (2) în (8), se obține respectiv:

$$r_1(p_1 y_{1b} - x_1) = y_1 - y_{1b} \tag{9}$$

$$r_2(p_2 y_{2b} - x_2) = y_2 - y_{2b} \tag{10}$$

Explicitînd ecuațiile (3) și (4) în raport cu Y_{1b} și Y_{2b} se obține:

$$y_{1b} = y_1 + \frac{1}{F_1}(y_2 - y_1) \tag{11}$$

$$y_{2b} = y_2 + \frac{1}{F_2}(y_1 - y_2) \tag{12}$$

Înlocuind Y_{1b} și Y_{2b} din (1) și (12) în (9) și (10) rezultă:

$$p_1 r_1 y_1 - r_1 x_1 + \frac{1}{F_1}(1 + p_1 r_1)(y_2 - y_1) = 0 \tag{13}$$

$$p_2 r_2 y_2 - r_2 x_2 + \frac{1}{F_2}(1 + p_2 r_2)(y_1 - y_2) = 0 \tag{14}$$

Amplificînd cu $(p_2\ r_2)$ în ecuația (13) și cu $(p_1\ r_1)$ în (14) și scăzîndu-le, se obține:

$$y_1 - y_2 = \frac{p_1 x_1 - p_2 x_2}{W} \tag{15}$$

În mod corespunzător se obține pentru ionul **B:**

$$z_1 - z_2 = \frac{p_1 u_2 - p_2 u_1}{T} \tag{15'}$$

în care:

$$W = \frac{p_2(p_1 + 1/r_1)}{F_1} + \frac{p_1(p_2 + 1/r_2)}{F_2} - p_1 p_2 \tag{16}$$

iar:

$$T = \frac{p_2(p_1 + 1/r_1)}{G_1} + \frac{p_1(p_2 + 1/r_2)}{G_2} - p_1 p_2 \tag{16'}$$

Din ecuațiile (5) și (15), respectiv (6) și (15) se obține:

$$x'_1 = x_1 + \frac{p_1 x_2 - p_2 x_1}{r_1 W} \tag{17}$$

$$x'_2 = x_2 + \frac{p_2 x_1 - p_1 x_2}{r_2 W} \tag{18}$$

și analog:

$$u'_1 = u_1 + \frac{p_1 u_2 - p_2 u_1}{r_1 T} \tag{19}$$

$$u'_2 = u_2 + \frac{p_2 u_1 - p_1 u_2}{r_2 T} \tag{20}$$

Soluțiile de la trecerile I și II se obțin una din alta, prin adăugare de apă sau de ion sodiu, și deci conțin aceeași proporție de ioni A și B:

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{u_1}{u_2}$$

Notînd:

$$x = \frac{x_1 + x_2}{2} \qquad y = \frac{y_1 + y_2}{2} \qquad m = \frac{x_1 - x_2}{y_1 - y_2} = \frac{u_1 - u_2}{z_1 - z_2}$$

și înlocuind în expresiile (17—20), se obține:

$$x_1' = x\left[1 + m + \frac{p_1(1-m) - p_2(1+m)}{r_1 W}\right] \tag{21}$$

$$x_2' = x\left[1 - m + \frac{p_2(1+m) - p_1(1-m)}{r_2 W}\right] \tag{22}$$

$$u_1' = u\left[1 + m + \frac{p_1(1-m) - p_2(1+m)}{r_1 T}\right] \tag{23}$$

$$u' = u\left[1 - m + \frac{p_2(1+m) - p_1(1-m)}{r_2 T}\right] \tag{24}$$

Pentru gradele de concentrare a celor două elemente R_A și R_B, definite prin relațiile:

$$R_A = \frac{x_1'/u_1'}{x_1/u_1} \quad \text{și} \quad R_B = \frac{u_2'/x_2'}{u_2/x_2}$$

se obțin astfel, ținînd cont de relațiile (21—24):

$$R_A = \frac{(1+m)r_1 + [p_1(1-m) - p_2(1+m)]/W}{(1+m)r_1 + [p_1(1-m) - p_2(1+m)]/T} \tag{25}$$

$$R_B = \frac{(1-m)r_2 + [p_2(1+m) - p_1(1-m]/W}{(1-m)r_2 + [p_2(1+m) - p_1(1-m)]/T} \tag{26}$$

Se observă că R_A și R_B nu depind de concentrațiile la intrare X_1, u_1, X_2, u_2, ci doar de raportul dintre concentrațiile de elemente A (sau B), în trecerile I și II. De aceea, este posibil a se obține în orice unitate de separare același R, alegînd mărimile L_1/S, L_2/S, C_1, C_2, m, τ_1, τ_2, aceleași în toate unitățile de separare.

Din considerente tehnologice (o bună valorificare a spațiului vasului de reacție), se iau în ambele treceri volume egale de soluție. Atunci:

$$L_1 = L_2 = L$$

iar coeficienții p devin proporționali cu coeficienții r:

$$\frac{p_1}{r_1} = \frac{p_2}{r_2} = a \tag{27}$$

unde:

$$a = \frac{S}{KL}.$$

De asemenea, pentru o mai simplă funcționare globală a instalației de separare, este necesar ca gradele de concentrare a celor două elemente A și B să fie egale.

Într-adevăr, aceasta permite recircularea soluției sărăcite direct în unitatea de separare anterioară: fie X_n, Y_n compoziția soluției ce intră în unitatea n și $X_n/Y_n = J_n$. Conform definiției coeficienților de separare, după trecerea prin unitatea n:

— porțiunea I are raportul $J_{n+1}' = J_n/R_A$

— porțiunea II are raportul $J_{n+1}'' = J_n/R_B$

$$R_A = R_B = R.$$

Dacă $J_{n+1}' = J_n R$, și $J_{n+1}'' = J_n/R$ deci, porțiunea II poate fi trecută din unitatea n în unitatea $(n-1)$ pentru care $J_n = J_{n-1} \cdot R$, se obține $J_{n-1} = J_n/R = J_{n+1}''$.

Impunînd deci condiția:

$$R_1 = R_2 = R \tag{28}$$

și înlocuind p_1, p_2 din ecuațiile (27) în ecuațiile (25) și (26), se obține:

$$R = \frac{(1+m)r_1 + [r_1(1-m) - r_2(1+m)]\,a/w}{(1+m)r_1 + [r_1(1-m) - r_2(1+m)]\,a/T} = \frac{(1-m)r_2 + [r_2(1+m) - r_1(1-m)]\,a/w}{(1-m)r_2 + [r_2(1+m) - r_1(1-m)]\,a/T} \tag{29}$$

Din comportarea celor două expresii pentru R rezultă:

$$m = \frac{(r_2 - r_1)[1 + a(1/w + 1/T)]}{(r_2 + r_1)[1 - a(1/w + 1/T)]} \tag{30}$$

Și înlocuind m din (30) în una dintre cele două expresii pentru R, se obține:

$$R = \frac{r_1 r_2 - a(r_1^2/T + r_2^2/w)}{r_1 r_2 - a(r_1^2/w + r_2^2/T)} \tag{31}$$

Se poate arăta că numitorul expresiei (31) este pozitiv, de unde rezultă că, pentru ca $R > 1$, este necesar ca:

$$(r_2 - r_1) - (E - D) > 0 \tag{32}$$

Întrucît ionul B este mai rapid decît A, este valabilă inegalitatea $E > D$ și deci $r_2 > r_1$. Relația (32) arată, deci, că ionul mai rapid se concentrează în soluția mai bogată în sodiu ($r_2 > r_1$, implică $c_2 > c_1$).

Pentru simplitatea manevrei instalației, se admit timpuri egale de staționare la ambele treceri:

$$\tau_1 = \tau_2 = \tau$$

deci:

$$F_1 = F_2 = F \qquad G_1 = G_2 = G$$

Valoarea timpului se alege astfel încît diferența $(G - F)$ să fie cît mai mare:

$$\frac{d}{d\tau}(G - F) = 0 \tag{33}$$

Dar:

$$G = \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi^2 E\tau}{r_0^2}\right)\right]^{0,5}$$

$$F = \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi^2 D\tau}{r_0^2}\right)\right]^{0,5}$$

Sau, înlocuind G și F în condiția (33):

$$\frac{d}{d\tau}\left\{\left[1 - \exp\left(-\frac{\pi^2 E\tau}{r_0^2}\right)\right]^{0,5} - \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi^2 D\tau}{r_0^2}\right)\right]^{0,5}\right\} = 0$$

ceea ce duce la:

$$\frac{E \cdot \exp\left(-\frac{\pi^2 E\tau}{r_0^2}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\pi^2 E\tau}{r_0^2}\right)} - \frac{D \cdot \exp\left(-\frac{\pi^2 D\tau}{r_0^2}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\pi^2 D\tau}{r_0^2}\right)} = 0$$

sau, considerînd numitorii aproximativ egali:

$$E \cdot \exp\left(-\frac{\pi^2 E\tau}{r_0^2}\right) = D \cdot \exp\left(-\frac{\pi^2 D\tau}{r_0^2}\right)$$

de unde:

$$\tau_{optim} = 2{,}303\,\frac{r_0^2}{\pi^2}\,\frac{\log E - \log D}{E - D}$$

sau, notînd $D/E = \alpha$ $(0 < \alpha < 1)$:

$$\tau = \frac{0{,}233\, r_0^2}{E(1-\alpha)}\log\frac{1}{\alpha} \qquad (34)$$

de unde:

$$G = 1 - (\alpha)^{1/1-\alpha} \qquad (35)$$

$$F = 1 - (\alpha)^{\alpha/1-\alpha}. \qquad (36)$$

În tabela 1 se prezintă valorile lui F și G la τ_{optim} dat de relația (34), pentru diferite valori ale raportului $\alpha = D/E$

Ținînd cont de egalitatea timpilor de lucru și a volumelor de lichid, relațiile (16), și (16′) devin:

$$W = \frac{a}{F}\left[ar_1r_2(2-F) + \frac{r_1}{r_2} + \frac{r_2}{r_1}\right] \qquad (37)$$

$$T = \frac{a}{G}\left[ar_1r_2(2-G) + \frac{r_1}{r_2} + \frac{r_2}{r_1}\right] \qquad (37')$$

sau, înlocuind în relația (31) pe W și T din (37) și (37′):

$$R = 1 + \frac{(r_2^2 - r_1^2)(G-F)(r_1^2 + r_2^2 + 2ar_1^2r_2^2)}{M} \qquad (38)$$

Tabela 1

D/E	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
F	0,475	0,575	0,636	0,676	0,707	0,731
G	0,960	0,930	0,907	0,886	0,866	0,850
D/E	0,7	0,8	0,9	0,95	0,99	
F	0,752	0,769	0,784	0,790	0,794	
G	0,834	0,821	0,809	0,802	0,796	

Tabela 2

a	1,07	1,2	1,4	1,6	1,8	2
R	1,260	1,247	1,228	1,206	1,193	1,181
a	3	4	5	6	8	10
R	1,134	1,112	1,095	1,082	1,066	1,054

a nu poate fi micșorat oricît de mult: el este legat de m prin relația (30), care devine, cînd se înlocuiesc W și T din (37) și (37′):

$$\frac{F}{ar_1r_2(2-F) + \frac{r_1}{r_2} + \frac{r_2}{r_1}} + \frac{G}{ar_1r_2(2-G) + \frac{r_1}{r_2} + \frac{r_2}{r_1}} = \frac{m - \frac{r_2 - r_1}{r_2 + r_1}}{m + \frac{r_2 - r_1}{r_2 + r_1}}. \qquad (39)$$

Sau, derivînd în raport cu a și cu m:

$$\frac{da}{dm} = \frac{-2(r_2^2 - r_1^2)}{\frac{r_1r_2(2-F)F}{[m(r_2+r_1)+(r_2-r_1)]^2\left[ar_1r_2(2-F) + \frac{r_1}{r_2} + \frac{r_2}{r_1}\right]^2} + \frac{r_1r_2(2-G)G}{\left[ar_1r_2(2-G) + \frac{r_1}{r_2} + \frac{r_2}{r_1}\right]^2}} < 0$$

unde:

$$M = a^2r_1^4r_2^4(2-F)(2-G) + ar_1^2r_2^2[r_2^2(4-F-3G+FG) + r_1^2(4-G-3F+FG)] - (r_1^2+r_2^2)[r_2^2(1-G)r_1^2(1-F)]$$

Derivînd în raport cu a relația (38), se obține:

$$\frac{dR}{da} = s\,gn\left\{(2-F)(2-G)a^2 + a(r_1^2+r_2^2)\left[\frac{4-F-3G+FG}{r_1^2} + \frac{4-G-3F+FG}{r_2^2}\right] + \left[\frac{1}{r_1^2}+\frac{1}{r_2^2}\right]\left[\frac{1-G}{r_1^2} + \frac{1-F}{r_2^2}\right] + (r_1^2+r_2^2)\left[\frac{4-F-3G+FG}{r_1^2} + \frac{4-G-3F+FG}{r_2^2}\right]\right\} < 0.$$

Deci, pentru un grad de separare R mare este necesară o valoare a cît mai mică posibil.

Astfel, pentru $D/E = 0{,}5$ (ceea ce corespunde, conform relațiilor (35) și (36), la: $F = 0{,}787$ și $G = 0{,}866$), $r_1 = 0{,}5$ și $r_2 = 1$, se obțin, la diferite valori pentru a, următoarele valori pentru R după cum reiese din tabela 2.

Deci, pentru a cît mai mic trebuie m cît mai mare. Însă prin definiție, $m = \frac{X_1 - X_2}{X_1 + X_2}$, deci valoarea maximă a lui m este 1, corespunzînd lui $X_2 = u_2 = 0$. Se conchide că cel mai mare coeficient de separare are loc atunci cînd soluția de la trecerea II nu conține de loc ioni A și B.

Înlocuind m = 1 în soluția (39) se obține:

$$Aa^2 + Ba - C = 0$$

de unde:

$$a = \frac{-B + \sqrt{B^2 + 4AC}}{2A} \qquad (40)$$

unde A, B, C sînt funcții de τ, r_1, r_2:

$$A = r_1^2r_2^2(2-F)(2-G)$$

$$B = r_1^2(4-F-G) + r_2^2(4-3F-3G+2FG)$$

$$C = \left(\frac{1}{r_1^2}+\frac{1}{r_2^2}\right)[r_2^2(F+G-1) - r_1^2]$$

Cum A și B sînt pozitive, este necesar pentru ca $a > 0$ și C să fie pozitiv, adică $r_1/r_2 \leqq \sqrt{F+G-1}$

Tabela 3

D/E	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$\log R_{min}$	0,305	0,208	0,154	0,1175	0,0875
$\log R_{max}$	0,3376	0,2345	0,1751	0,1345	0,1005
$100 \times \frac{\log \frac{R_{max}}{R_{min}}}{\log R_{min}}$ %	10,7	12,7	13,8	14,5	14,5

Pentru $m = 1$, condiția (30) devine:

$$a = \frac{r_1}{r_2(1/w + 1/T)} \tag{41}$$

Înlocuind a din relația (41) în expresia (31) se obține:

$$R = w/T \tag{42}$$

Ținînd cont de relațiile (37) și (37′) pentru W și T și de relația (40) pentru a, se obține:

$$R = \frac{G}{F}\left[1 + \frac{G-F}{H-G}\right] = \frac{G}{F} \cdot K^2 \tag{43}$$

în care:

$$H = 2 + \frac{\beta V}{-(\varepsilon V - \varphi) + \sqrt{(\varepsilon V - \varphi)^2 + \beta V(\sigma - V)}} = 2 + \frac{\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2}}{a} \tag{44}$$

unde:

$$\beta = 4(2-F)(2-G)$$
$$\varepsilon = 4 - F - G$$
$$\varphi = 2(F + G - FG)$$
$$\sigma = F + G$$
$$V = 1 + \frac{r_1^2}{r_2^2}$$

H crește o dată cu V. Valoarea sa maximă devine, ∞ pentru $r_1/r_2 = \sqrt{F + G - 1}$, sau pentru $V = F + G$; valoarea minimă este calculabilă, înlocuind, în (44), $V = 1$ și se obține:

$$H_{min} = \frac{2 - F - G + 2FG + \sqrt{F^2 + G^2 + 14FG - 8F^2G + 4F^2G^2}}{F + G - 1} \tag{45}$$

La H_{max} corespunde $K_{min} = 1$, și deci H_{min}.

La H_{min} corespunde $R_{max} = \frac{G}{F} K_{max}^2$

În tabela 3 se prezintă, la diferite rapoarte D/E, valorile logaritmice R_{max} și R_{min}, calculate cu ajutorul ecuației (43) și (45).

Din tabelă se vede că:

a) deosebirea relativă dintre R_{min} și R_{max} scade pe măsură ce crește deosebirea dintre vitezele de difuziune ale celor doi ioni;

b) R_{min} și R_{max} diferă puțin între ele.

În cele ce urmează se va considera ca R raportul R_{min}, pentru a compensa eventualele imperfecțiuni în respectarea timpului de separare.

Valorile R, depinzînd de raportul D/E, sînt reprezentate în tabela 4.

Se vede că $\log R \sim \log D/E$.

Pentru R se poate găsi o expresie mai simplă:

$$R = \frac{G}{F} = \sqrt{\frac{1-\alpha^{1/1-\alpha}}{1-\alpha^{\alpha/1-\alpha}}} = \sqrt{\frac{1-\exp\left[\frac{\ln \alpha}{1-\alpha}\right]}{1-\exp\left[\frac{\alpha \ln \alpha}{1-\alpha}\right]}}$$

dezvoltînd ln α în serie după puterile lui $(1 - \alpha)$ și reținînd doi termeni, se obține, după transformări:

$$\log R = -\frac{1}{2(e-1)} \log \alpha$$

sau:

$$\log R = -0{,}29 \log \alpha \rightarrow R = \left(\frac{E}{D}\right)^{0{,}29} \tag{46}$$

Concordanța valorilor lui R date de formula (26) cu valorile reale date de raportul G/F este mai mult decît satisfăcătoare și valorile concordă cu atît mai bine cu cît a este mai apropiat de unitate.

În afară de gradul de separare R, mai trebuie considerat randamentul separării S. Acesta este definit ca raport între cantitatea de ion separată și cantitatea de ion introdusă în unitatea de separare:

$$S_A = \frac{L_1 C_1 X_1'}{L_1 C_1 X_1 + L_2 C_2 X_2} \tag{47}$$

$$S_B = \frac{L_2 C_2 u_2'}{L_1 C_1 u_1 + L_2 C_2 u_2} \tag{47′}$$

Înlocuind $X_1 = 2X$, $X_2 = 0$ și X_1', u_2' din relațiile (21) și (24), și ținînd cont că $m = 1$, rezultă

$$S_A = 1 - \frac{a r_2}{r_1 w}$$

$$S_B = \frac{r_2 a}{r_1 T}$$

Tabela 4

D/E	0,1	0,2	0,3	,4	0,5	0,6
$\log R$	0,305	0,208	0,154	0,1175	0,0875	0,066
D/E	0,7	0,8	0,9	0,95	0,99	
$\log R$	0,044	0,0285	0,0133	0,0065	0,00126	

de unde, înlocuind:

$$a = \frac{r_1}{r_2 (1/w + 1/T)}$$

se obține:

$$S_A = \frac{w/T}{1 + w/T} = \frac{R}{1 + R}$$

$$S_B = \frac{1}{1 (1/w + 1/T)} = \frac{R}{1 + R}$$

Deci, randamentele obținerii celor doi ioni sînt egale și depind de R:

$$S_A - S_B = S = \frac{R}{1 + R} \tag{48}$$

sau, aproximativ:

$$S = 0{,}50 \left(\frac{E}{D}\right)^{0{,}145} \tag{49}$$

Se poate, deci, realiza un sistem de purificare între ionii A și B, în următoarele condiții:

— timp de trecere egal, dat de expresia (34):

$$\tau = 2{,}303 \frac{r_0^2}{\pi} \frac{\log E - \log D}{E - D}$$

depinde doar de raza granulei și de cei doi coeficienți de difuziune.

La volume L de lichid egal, concentrația de sodiu în prima trecere, C_1, este mai mică decît concentrația de sodiu la a doua trecere, C_2, și anume:

$$c_1 < \frac{C_2}{\sqrt{F + G - 1}}$$

unde:

$$F = 1 - (E/D)^{D/E-D}, \quad G = 1 - (E/D)^{E/E-D}$$

— între C_1, C_2 și L/S

există relația:

$$\left(\frac{L}{S}\right)^2 C_1^2 C_2^2 \alpha + \frac{L}{S} (C_1^2 \beta + C_2^2 \gamma) + (C_1^2 + C_2^2)(C_2^2 \delta - C_1^2) = 0$$

unde:

$$\alpha = \frac{(2 - F)(2 - G)}{K^4 q_0^2}$$

$$\beta = \frac{4 - F - G}{K^2 q_0^2}$$

$$\gamma = \frac{4 - 3F - 3G + 2FG}{K^2 q_0^2}$$

$$\delta = F + G - 1$$

Se observă că pentru ionii A și B și ionit dați, α, β, γ, δ sînt constante.

— Valorile concrete ale mărimilor C_1, C_2 și L/S se stabilesc în funcție de economicitatea instalației, ținînd seamă că cheltuielile de exploatare și consumul de ionit sînt proporționale cu S/L C_1, iar investițiile de utilaj cu $1/C_1$.

— Randamentul este dat de: $S = 0{,}5 \left(\frac{E}{D}\right)^{0{,}145}$.

În cazul recirculărilor, randamentul poate fi apropiat oricît de unitate.

— Gradul de separare este $R = \left(\frac{E}{D}\right)^{0{,}29}$.

Pentru comparație, se studiază, de asemenea, procesul de separare la echilibru a acelorași ioni bivalenți, în amestec, cu același ion monovalent.

La trecerea I, concentrația globală a soluției va fi C_1, la a doua — C_2; conținutul inițial de ioni A, respectiv B, va fi x_0, respectiv u_0, la prima trecere și la a doua trecere — o (evident că cea mai bună separare va fi la eluarea cu NaCl pur).

Pentru ionul A, ecuațiile care dau concentrațiile finale în schimbătorii de ioni (y_1, y_2) și în soluții (x_1, x_2), după prima și a doua trecere (indicii respectivi 1 și 2), vor fi:

— ecuațiile de echilibru:

$$y_1 = \frac{K' q_0 x_1}{c_1} \tag{50}$$

$$y_2 = \frac{K' q_0 x_2}{c_2} \tag{50'}$$

— bilanțul de materiale:

$$S q_0 y_2 + L c_1 x_2 = L c_1 x_1 + S q_0 y_1 \tag{51}$$

$$S q_0 y_1 = L c_2 x_2 + S q_0 y_2 \tag{52}$$

unde:

S este volumul schimbătorilor de ioni;

L — volumul lichidului (se presupune egal la aceste două treceri);

q_0 — capacitatea de schimb a schimbătorilor de ioni;

K' — constanta de echilibru al schimbului ionic între ionul A^{++} și Na^+ (sau între ionul monovalent utilizat pentru separare).

Eliminînd Y_1 și Y_2 între cele patru ecuații ale sistemelor (50) (50') (51) (52), se obține:

$$x_1 = x_0 \frac{B + A' C_1^2}{B + A' (C_1^2 + C_2^2)} \tag{53}$$

$$x_2 = x_0 \frac{A' C_1 C_2}{B + A' (C_1^2 + C_2^2)} \tag{53'}$$

Și similar dintr-un sistem de ecuații analog cu (50) (50') (51) (52):

$$u_1 = u_0 \frac{B + A'' C_1^2}{B + A'' (C_1^2 + C_2^2)} \tag{54}$$

$$u_2 = u_0 \frac{C_1 C_2 A''}{B + A'' (C_1^2 + C_2^2)} \tag{54'}$$

în care este notat:

$$A' = S q_0^2 K' \quad A'' = S q_0^2 K'' \quad B = L C_1^2 C_2^2 \tag{55}$$

(K'' este o constantă a schimbului ionic între ionul B^{++} și Na^+).

Coeficientul de separare, respectiv a ionului A, în trecerea I va fi:

$$R_{x u_1} = \frac{x_1 u_0}{x_0 u_1} = \frac{[B + A'' (C_1^2 + C_2^2)][B + A' C_1^2]}{[B + A' (C_1^2 + C_2^2)][B + A'' C_1^2]} \tag{56}$$

și coeficientul de separare, respectiv a ionului B, în trecerea II:

$$R_{ux_2} = \frac{u_2 x_0}{u_0 x_2} = \frac{A''[B + A'(C_1^2 + C_2^2)]}{A'[B + A''(C_1^2 + C_2^2)]} \qquad (57)$$

Pentru posibilitatea multiplicării procesului, se impune condiția de egalitate a coeficienților de separare, ceea ce duce la condiția:

$$R_{xu_1} = R_{ux_2} = R$$

$$C_1 = \frac{C_2}{[(1 + M' C_2^2)(1 + M'' C_2^2)]^{1/4}} \qquad (58)$$

și ea însăși la:

$$R = \sqrt{\frac{1 + M' C_2^2}{1 + M'' C_2^2}} \qquad (59)$$

în care:

$$M' = \frac{L}{Sq_0^2 K'} \qquad M'' = \frac{L}{Sq_0^2 K''}$$

Valoarea lui R este maximă cînd $M'C_2^2$ și $M''C_2^2$ sînt mult mai mari decît 1. În acest caz, neglijînd 1 la numitor și la numărătorul expresiei (59) sub radical:

$$R = \sqrt{\frac{M' C_2^2}{M'' C_2^2}} = \sqrt{\frac{M'}{M''}} = \sqrt{\frac{K'}{K''}} \quad \text{sau} \quad \log R = 0{,}5 \log K$$

Pentru ionii A^{++} și Na^{+}, respectiv B^{++} și Na^{+}, valoarea lui R este egală cu constanta de echilibru K, a schimbului ionic între A^{++} și B^{++}.

Deoarece la separare prin difuziune se obține:

$$\log R = 0{,}29 \left| \log \frac{D}{E} \right|$$

(unde semnele | | arată că trebuie să se ia logaritmul în valoare pozitivă), criteriul S_1, determină ce metodă este mai avantajoasă la echilibru sau prin difuziune, și anume:

$$S_i = 0{,}58 \frac{|\log D - \log E|}{|\log K|} . \qquad (60)$$

Pentru $S_i > 1$, metoda prin difuziune este mai avantajoasă (coeficientul de separare R este mai mare); iar pentru $S_i < 1$ este mai convenabilă metoda de echilibru.

Metoda de separare prin difuziune permite separarea și purificarea unor soluții de ioni cu proprietăți fizico-chimice apropiate folosind schimbători de ioni obișnuiți. Este susceptibilă de automatizare, și consumă ca reactiv numai clorură de sodiu, fără restricții deosebite de calitate. Aceste considerații constituie avantajele economice ale metodei propuse.

Bibliografie

1. Criessbach, W. A., Angew. Chem., **66**, (1945), p. 17.
2. Helfferich, F. Ion Exchange cap. 5 red by M. Sekker. Frankfurt 1966.
3. Tremillon, B. Séparations par les resines échangeuses d'ions, cap. I Gauthiers, Villars ,Paris, 1965.
4. Părăușanu, V. În: Buletinul Institutului Politehnic, București **XXVI**, 3, 1964, p. 81.
5. Părăușanu, V., Daneș, F. și Laudauer, O. În: Revista de Chimie analitică nr. 2 1972, p.
6. Boyd, G. E., Adamson, A. W. și Meyers, L. S. În: J. Am., Chem. Soc. **69**, 1947, p. 2818.
7. Părăușanu, V. și Daneș, F. În: Buletinul Institutului Politehnic București, **XXIV**, nr. 1, 1962, p. 63.

RECENZII

T. NĂȘCUȚIU: **Metode radiometrice de analiză**. Ed. Academiei, R.S.R., 1971, 346 pag. format 170 ×240 mm

Monografia publicată de dr. T. Născuțiu îmbogățește literatura chimică de specialitate. Ea reprezintă, pe baza experienței autorului o interesantă și valoroasă lucrare, una din primele încercări de a sintetiza, metodele radiometrice și radiochimice care s-au impus definitiv prin rezultate practice spectaculoase, ca tehnici noi de analiză. Metodele sînt prezentate nu numai sub aspect strict științific, ci și în legătură directă cu latura aplicativă analitică. Ele sînt privite sub aspect interdisciplinar, și anume aplicarea unor fenomene nucleare la elaborarea de noi metode de analiză caracterizate printr-o mare sensibilitate și precizie. În acest context, lucrarea sintetizează secțiuni ale științelor fizice și chimice la un nivel teoretic corespunzător, astfel încît chimistul analist, fizicianul, geologul, medicul sau orice specialist care are contingență cu practica aplicării noilor metode de analiză în sectorul propriu de activitate să găsească în acest volum atît datele fundamentale ale subiectului care îl interesează, cît și informații prețioase privind modul lor de aplicare. Este meritul cărții de a ști să echilibreze aceste aspecte, care trezesc interesul cititorului și pentru o cercetare mai amănunțită a surselor primare de informație. Acest fapt reprezintă unul dintre criteriile de bază ale unei foarte bune și utile cărți științifice, prezentul volum constituind unul dintre acestea. După tratarea în mod succint a bazelor fizice ale utilizării izotopilor radioactivi în chimia analitică (cap. 1), analizele radiometrice bazate pe măsurarea radioactivității naturale (cap. 2) și analizele prin excitarea fluorescenței de radiații X cu surse radioactive (cap. 3), sînt prezentate detaliat, dezvoltîndu-se principiul care stă la baza metodei, aparatura necesară, erorile care afectează determinările, domeniul de aplicații. O atenție specială a fost acordată analizei gazelor prin ionizare cu surse radioactive (cap. 4) și analizei prin atenuarea radiațiilor nucleare (cap. 5). Merită remarcată aici grija prezentării părții teoretice, care, fără a fi îngreunată de un bagaj matematic prea bogat, o face accesibilă și de calitate. Secțiunile cuprinzînd analize bazate pe efectul Mössbauer (cap. 6), analize bazate prin împrăștierea particulelor nucleare încărcate (cap. 7) și metode neutronice de analiză (cap. 8) sînt prezentate corespunzător accentuîndu-se domeniile de aplicație din agricultură și industrie. O atenție deosebită s-a acordat capitolului 7, care putea fi însă mai selectiv și cursiv în ansamblul său. Bine prezentată este analiza prin activare (cap. 9).

Lipsa unui index de subiecte și de autori reduce mult utilizarea practică — și eficientă — a acestei cărți. Sugerăm ca cel de al doilea volum anunțat „Metode radiochimice de analiză" să includă astfel de indexe.

Cartea „Metode radiometrice de analiză", este deosebit de utilă atît sub aspect calitativ, cît și al efortului depus de autor. Autorul prezintă o lucrare valoroasă de sinteză de un real ajutor cititorului.

Al. Dimian şi O. Muntean

Transfer de masă de la o picătură la faza continuă în sisteme lichid-lichid

Cunoaşterea transferului de masă de la picătură în sisteme lichid-lichid este necesară la dimensionarea şi modelarea aparatelor pentru extracţia lichid-lichid, precum şi a reactoarelor chimice în care se utilizează dispersii lichide. Modul obişnuit de abordare a problemei este de a studia fenomenul pentru o picătură individuală şi de a transpune apoi rezultatele obţinute la sistemul real polidispers. Deşi subiectul se bucură de o atenţie deosebită în literatura de specialitate, sînt necesare studii experimentale, în continuare, atît pentru cunoaşterea intimă a proceselor elementare ale fenomenului de transport de masă, ceea ce ar permite elaborarea unor modele fizice mai apropiate de realitate, cît şi pentru obţinerea unor ecuaţii de calcul.

În această lucrare se expune o metodă experimentală, care, spre deosebire de cele folosite pînă în prezent, permite corelarea datelor privind transferul de masă cu cele privitoare la parametrii care caracterizează comportarea suprafeţei picăturii, precum şi la fenomenele de curgere în jurul ei. Acest lucru se realizează prin menţinerea picăturii liber suspendată în curentul de fluid — fază continuă.

Dintre elementele care sînt specifice transferului de masă de la o picătură se menţionează următoarele:

a. *Circulaţia internă.* Ca rezultat al neanulării efortului tangenţial la interfaţă, apar curenţi convectivi care provoacă o circulaţie internă în picătură. Circulaţia internă se instalează începînd cu o valoare critică a numărului Re [1] şi se intensifică o dată cu creşterea numărului Re al picăturii şi a raportului η_2/η_a.

Existenţa circulaţiei interne în picături determină valori sensibil mai mari ale coeficienţilor de transfer, faţă de cei pentru sferele solide de diametru echivalent. Prezenţa substanţelor cu acţiune tensioactivă şi a impurităţilor, chiar în cantităţi foarte mici, determină o micşorare a intensităţii circulaţiei interne, putînd duce, eventual, la anularea acesteia.

b. *Deformabilitatea suprafeţei picăturii* face posibilă modificarea formei, precum şi apariţia pulsaţiilor. Pe măsură ce diametrul creşte, picătura trece de la o formă sferică la una de elipsoid de revoluţie şi de aici la o formă de elipsoid turtit. Pentru picături de formă eliptică, coeficienţii de transfer de masă cresc o dată cu creşterea excentricităţii [2]. Aşa cum va rezulta şi din această lucrare, apariţia pulsaţiilor picăturii duce la o intensificare bruscă a transferului de masă.

c. *Zona din spatele picăturii* (wake) apare ca rezultat al separării stratului-limită hidrodinamic de la suprafaţa picăturii, începînd cu numere Re mai mari ca 1. Unghiul de desprindere, măsurat de la punctul de stagnare anterior, este luat în considerare la calculul coeficientului de frecare şi al ariei disponibile pentru transferul de masă. Parametrii zonei din spate (volumul, lungimea, frecvenţa de eliminare a vîrtejurilor) sînt luaţi în considerare la calculul transferului de masă sau de căldură în coloane cu pulverizare [3—5].

Expresii de calcul al coeficientului parţial de transfer de masă de la (spre) picătură la (din) faza continuă au fost obţinute atît pe cale teoretică, cît şi experimentală. Rezolvarea analitică a fost posibilă numai în două cazuri extreme, în domeniul laminar (Re < 1) [6,7] şi în cel al curgerii potenţiale [7—9]. În domeniul intermediar nu s-au dat decît soluţii numerice aproximative, datorită dificultăţilor de a găsi ecuaţii corecte pentru descrierea curgerii în jurul picăturii.

Ecuaţii de calcul utilizabile în proiectare s-au determinat pe cale experimentală. Cîteva din ecuaţiile cele mai folosite sînt culese în tabela 1 şi o parte din acestea reprezentate grafic în figura 5.

Limita inferioară a coeficientului de transfer de masă de la o particulă la un mediu continuu este dată de ecuaţia semiempirică a lui Froessling [13], valabilă în cazul sferelor solide şi pentru Re > 1:

$$Sh = 2 + 0{,}55\ Re^{1/2}\ Sc^{1/3} \qquad (1)$$

Limita superioară în cazul picăturilor cu circulaţie internă, care însă nu pulsează, este dată de expresia propusă de Elzinga şi Banchero [14]:

$$Sh = \left(\frac{12}{\pi}\right)^{1/2} Pe^{1/2} \qquad (2)$$

La numere Reynolds suficient de mari, efectul viscozităţii fazei continue se poate neglija şi, în ipoteza curgerii potenţiale, se obţine [6—9]:

$$Sh = 1{,}13\ Pe^{1/2} \qquad (3)$$

Conkie şi Savic [15], apoi Griffith [16], Chao [17], Lochiel şi Calderbank [2] au propus adaptarea ecuaţiei (3) şi pentru domeniul numerelor Reynolds moderate prin introducerea unui factor k_v, care reprezintă raportul dintre viteza interfeţei şi viteza interfeţei corespunzătoare curgerii potenţiale. Pentru picături cu circulaţie internă intensă se propune ecuaţia:

$$Sh = 2 + 1{,}13\ (Pe \cdot k_v)^{1/2} \qquad (4)$$

Tabela 1

	Ecuația	Sistem (d—c)	Re	Sc	Model fizic	Deducere	Referință
I	$Sh = 2 + 0{,}55\ Re^{1/2}\ Sc^{1/3}$	L—G S—G	2—1000	> 1	interfață rigidă	teorie experiență	(13)
II	$Sh = 2 + 0{,}95\ Re^{1/2}\ Sc^{1/3}$	S—L	60—600	1 100—2 500	interfață rigidă	experiență	(19)
III	$Sh = 2 + 0{,}57\ Re^{1/2}\ Sc^{1/3}$	L—L	> 1	> 1	interfață rigidizată de agenți tensioactivi	experiență	(16)
IV	$Sh = 2 + 0{,}463\ Re^{0{,}483}\ Sc^{0{,}339} \left(\frac{d_p g^{1/3}}{D^{2/3}}\right)^{0{,}072}$	S—L	> 1	—	interfață rigidă	experiență	(18)
V	$Sh = 0{,}60\ Pe^{1/2}$	L—L	> 1	> 1	circulație internă	experiență	(3)
VI	$Sh = -126 + 1{,}8\ Re^{1/2}\ Sc^{0{,}42}$	L—L	18—800	> 1	circulație internă	experiență	(21)
VII	$Sh = -178 + 3{,}62\ Re^{1/2}\ Sc^{1/3}$	L—L	50—800	> 1	interfață rigidă sau circulație internă	experiență	(22)
VIII	$Sh = 50 + 8{,}5 \cdot 10^{-3}\ Re\ Sc^{0{,}7}$	L—L	100—700	> 1	circulație internă și pulsație	experiență	(3)
IX	$Sh = 2 + 1{,}13\ (Pe\ k_v)^{1/2}$	L—L	> 1	> 1	circulație internă rapidă	teorie și experiență	(16)
X	$Sh = 2 + 0{,}57\ Re^{1/2}\ Sc^{0{,}35}\left(1 + \frac{22}{13} k_v\right)$	L—L	> 1	> 1	circulație internă lentă	teorie și experiență	(16)
XI	$Sh = Sh_\circ \cdot F$. $Sh_\circ$ — dat de ec. (4); F — vezi ec. 5 din text	L—L	> 1	> 1	circulație internă	analiză dimensională și experiență	(18)
XII	$Sh = h \cdot Pe^{1/2}$ *	L—L	1	1	circulație internă	experiență	(20)
XIII	$Sh = 2 + [0{,}65\ Re^{1/2} + 0{,}0351 \cdot (Re - 40)^{0{,}935}]\ Sc^{1/3}$	L—L	40—460	980	circulație internă	experiență	

* h — factor de corecție.

Coeficientul k_v se obține grafic în funcție de valoarea parametrului $(\eta_c/\eta_d)\ Re^{1/2}$ [16].

Aplicînd analiza dimensională și prelucrînd datele experimentale, H u g m a r k [18] propune o expresie a criteriului Sherwood care se deosebește de cea corespunzătoare sferelor solide printr-un factor de amplificare F, astfel:

$$Sh = (Sh)_{rigid} \cdot F \qquad (5)$$

unde $(Sh)_{rigid} = 2 + 0{,}463\ Re^{0{,}484}\ Se^{0{,}339} \left(\frac{d_p\ g^{1/3}}{D^{2/3}}\right)^{0{,}072}$

$$F = 0{,}281 + 1{,}615\ Z + 3{,}73\ Z^2 - 1{,}864\ Z^3$$

$$\text{și } Z = Re^{1/8} \left(\frac{\eta_c}{\eta_d}\right)^{1/4} \left(\frac{\sigma}{\eta_i w_0}\right)^{1/6}$$

Datele de transfer pentru picături care pulsează au fost corelate cu ajutorul expresiei:

$$Sh = 2 + 0{,}084 \left[Re^{0{,}484}\ Sc^{0{,}339} \left(\frac{d_p\ g^{1/3}}{D^{2/3}}\right)^{0{,}072} \right]^{3/2} \qquad (6)$$

Partea experimentală

Pentru determinarea coeficienților de transfer de masă în cazul sistemelor lichid-lichid, picătura poate fi: (1) suspendată de un capilar în faza continuă, (2) se poate ridica sau coborî prin lichidul stagnant, (3) poate fi suspendată liber în curentul de fază continuă. Prima metodă are dezavantajul că perturbă regiunea din spatele picăturii și afectează mișcarea liberă a interfeței lichid-lichid.

Cu a doua metodă este greu sau chiar imposibil să se studieze, simultan cu determinările de transfer de masă, și aspectele curgerii în jurul picăturii, ca: circulația internă, separarea stratului-limită, forma și mărimea zonei din spate, activitatea curenților și frecvența de eliminare a vîrtejurilor. În lucrarea de față s-a folosit cea de-a treia metodă, printr-o tehnică originală descrisă în [23].

Aparatul folosit este alcătuit din trei părți principale: (*1*) sistemul pentru controlul profilului vitezei

fazei continue în tub, (*2*) sistemul optic pentru urmărirea dizolvării picăturii şi a elementelor hidrodinamice, (*3*) circuitul de curgere a fazei continue.

— Picătura rămîne suspendată atunci cînd viteza terminală w_0 este egalată de viteza fluidului. Pentru a asigura stabilitatea picăturii şi a contracara tendinţa de migrare a ei spre perete, s-a inversat profilul de viteze al fluidului în tub, în sensul că s-au obţinut viteze mai mari la periferia tubului decît în centru. Acest lucru s-a realizat, prin introducerea în curentul de fluid a unei piese alcătuite din cilindrii coaxiali, echidistanţaţi şi de lungimi egale, fixaţi astfel încît capetele lor să se înscrie într-un paraboloid de revoluţie. Astfel s-a menţinut picătura suspendată pe o perioadă de 50—60 min.

— Sistemul optic a constat dintr-un aranjament tip „shadowgraph" (fotografierea umbrei), format dintr-o sursă de lumină compactă de intensitate variabilă, un sistem de două lentile planoconvexe montate pe un banc optic şi un aparat de fotografiat tip Exacta Varex. S-au obţinut astfel imagini ale picăturii, precum şi detalii hidrodinamice (fig. 7, a, b, c,) puse în evidenţă prin formarea unor zone cu densităţi diferite, datorate dizolvării picăturii în fluidul din imediata apropiere. Circulaţia internă a fost vizibilă datorită unor picături foarte fine de apă introduse în faza dispersă şi care îşi păstrau pentru un timp îndelungat individualitatea. Pentru a urmări cantitativ fenomenul de dizolvare, transfer de masă, s-au luat fotografii ale picăturii la intervale de 2 min.

— În circuitul de curgere a fazei continue s-au introdus elemente de calmare a curgerii pentru eliminarea perturbaţiilor care pot influenţa stabilitatea picăturii.

Dependenţa vitezei terminare a picăturii de diametrul ei s-a obţinut separat, într-o coloană de sticlă de 7 × 7 × 100 cm. S-a cronometrat parcurgerea a 50 cm în cădere liberă, după 30 cm de la vîrful capilarei de formare. Concomitent cu determinările de viteză s-au efectuat şi observaţii asupra zonei din spate şi a formei traiectoriei după o tehnică descrisă în [24].

Mărimea picăturilor, unghiul de separare, excentricitatea şi volumul zonei din spate s-au determinat prin citirea imaginilor fotografice, mărite de aproximativ 10 ori.

Determinările experimentale prezentate aici au folosit anilina proaspăt distilată şi saturată cu apă, ca fază dispersă, şi apa de robinet, ca fază continuă.

Rezultate experimentale

a. *Viteza picăturii.* Dependenţa vitezei picăturii de diametru este dată în figura 1. Curba prezintă un maximum. Pe prima porţiune creşterea este aproape liniară, în timp ce pe ramura descendentă viteza picăturii scade lent cu creşterea diametrului. Maximul curbei corespunde apariţiei pulsaţiilor picăturii. Deşi nu s-a lucrat în condiţii de puritate riguroasă, începînd cu $d_p = 0{,}2$ cm, adică cu Re = 40, viteza picăturii a fost mai mare decît cea corespunzătoare sferei solide de diametru echivalent. Pe diagramă s-au reprezentat configuraţiile zonei din spate, observate atît la determinările de viteză, cît şi la cele de transfer de masă. Se pot pune în evidenţă mai multe regiuni:

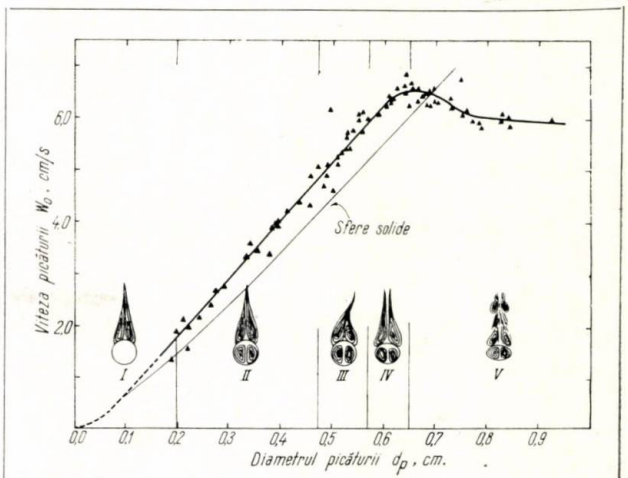


Fig. 1. Viteza terminală a picăturii.

— Regiunea I (Re < 40). Aspectul zonei din spate este asemănător celui corespunzător sferelor solide. Nu s-a observat circulaţie internă, picătura are formă sferică.

— Regiunea II (40 < Re < 240). Se observă circulaţie internă de tip H a d a m a r d [25]. Zona din spate se găseşte în stare „laminară", viteza de formare a vîrtejurilor fiind egală cu viteza de dispariţie a acestora din urmă. Cantitatea de substanţă care este transferată prin zona posterioară ajunge în masa fluidului prin pînza de vîrtejuri şi urmă.

Regiunea III (240 < Re < 370). Poate fi caracterizată drept o regiune de tranziţie. Circulaţia internă se intensifică. Viteza de generare a vîrtejurilor mărindu-se, necesită mărirea suprafeţei de dispersie a acestora, ceea ce se traduce prin apariţia ondulării urmei, despărţirea acesteia în două „cozi" şi manifestarea unei tendinţe de eliminare periodică a vîrtejurilor. În acelaşi timp picătura devine puţin instabilă.

Regiunea IV (370 < Re < 460). Vîrtejurile se elimină periodic de pe cele două părţi simetrice ale zonei din spate, fie alternativ, fie simultan. Eliminarea unui lanţ alternativ de vîrtejuri este mai probabilă la începutul regiunii.

Eliminarea lanţului dublu de vîrtejuri este asociată cu începerea pulsaţiilor. Forma picăturii devine cea a unui elipsoid de revoluţie.

Regiunea V (Re > 460). Picătura pulsează în jurul formei unui elipsoid de revoluţie cu axa mare normală pe direcţia de curgere. O dată cu creşterea diametrului picăturii, amplitudinea pulsaţiilor creşte, iar frecvenţa lor se micşorează; pot apărea şi mişcări neregulate ale suprafeţei.

Zona din spate este „turbulentă", vîrtejurile se elimină simultan, din ambele părţi ale zonei. Peste un anumit diametru, picătura se rupe.

Configuraţiile zonei din spate observate în prezenta lucrare corespund clasificării date de M a g a r w e y şi B i s h o p [26], dar se încadrează în domenii Re diferite.

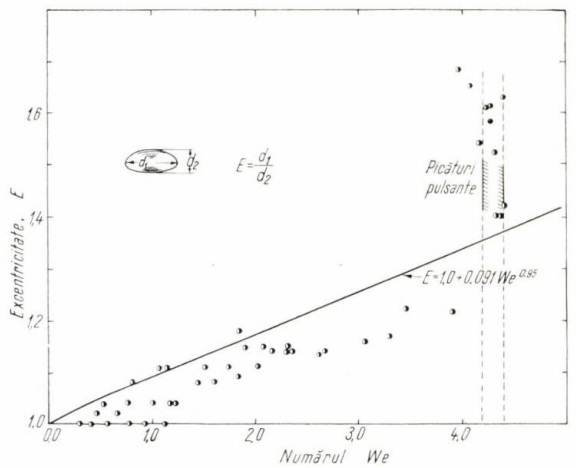


Fig. 2. Excentricitatea picăturii.

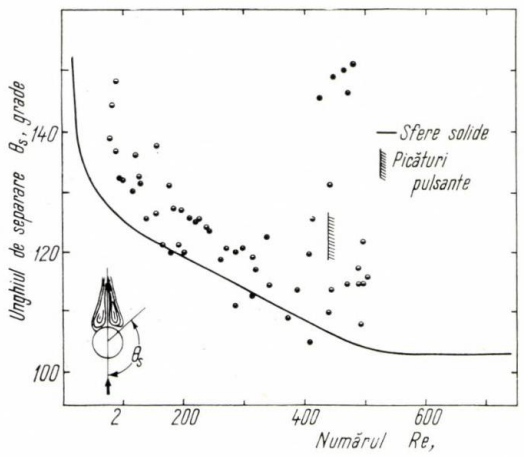


Fig. 3. Unghiul de separare a stratului-limită.

b. *Excentricitatea.* S-a definit excentricitatea ca raportul dintre axa mare și axa mică a elipsoidului. Deformabilitatea picăturii depinde atît de proprietățile interfaciale, cît și de mărimea efortului vîscos la interfață. În figura 2, s-a reprezentat excentricitatea în funcție de numărul lui Weber.

S-a trasat, de asemenea, curba recomandată de W e l l e k și colaboratorii [27]. Rezultatele experimentale se apropie mai mult de această curbă pentru numere We egale cu 2÷2,5, abaterea devenind considerabilă la numere We mai mari, probabil, din cauza prezenței impurităților. Se remarcă totodată că domeniul pulsațiilor este caracterizat printr-un domeniu foarte îngust al numărului We, 4,10÷4,30. Această valoare coincide bine cu valoarea medie de 4,08, raportată de W i n n i k o w și C h a o [28] pentru sisteme pure. Aceste date par să indice că, în zona pulsațiilor, hidrodinamica este puțin sensibilă la prezența impurităților.

c. *Unghiul de separare a stratului-limită.* Valorile unghiului de separare a stratului-limită, măsurat de la punctul de stagnare anterior, se prezintă în figura 3, împreună cu curba corespunzătoare sferelor solide. Datorită existenței circulației interne în picături, valorile unghiului de separare sînt întotdeauna mai mari decît cele corespunzătoare sferei solide. Rezultatele obținute de autori sînt cu 20—25% mai mici decît cele raportate în lucrarea lui W i n i k o w și C h a o, unde s-a lucrat cu sisteme foarte pure.

d. *Volumul zonei din spate.* În figura 4, se reprezintă volumul zonei din spate (a urmei) în funcție de diametrul picăturii, în diagramă logaritmică. Volumele s-au calculat presupunîndu-se simetria de revoluție a zonei și aproximîndu-le prin volumul unor corpuri de revoluție (cilindru, con, trunchi de con, calotă sferică). În regiunile I și II, adică în regiunile cu urmă „laminară", erorile de apreciere a volumului sînt cuprinse între 5 și 10%, datorîndu-se, în principal, creșterii rapide a volumului zonei din spate cu diametrul.

Pentru regiunea IV, V, punctele sînt reprezentate doar orientativ; zona din spate fiind greu de definit, erorile de calcul sînt prea mari.

Aplicînd metoda celor mai mici pătrate punctelor corespunzătoare regiunii I și II (sau regiunii A după [30]) se obține următoarea dependență:

$$V_w = 7{,}21.10^{-3}\, d_p^{6{,}22} \ [\text{mm}^3] \qquad (7)$$

d_p fiind exprimat în mm.

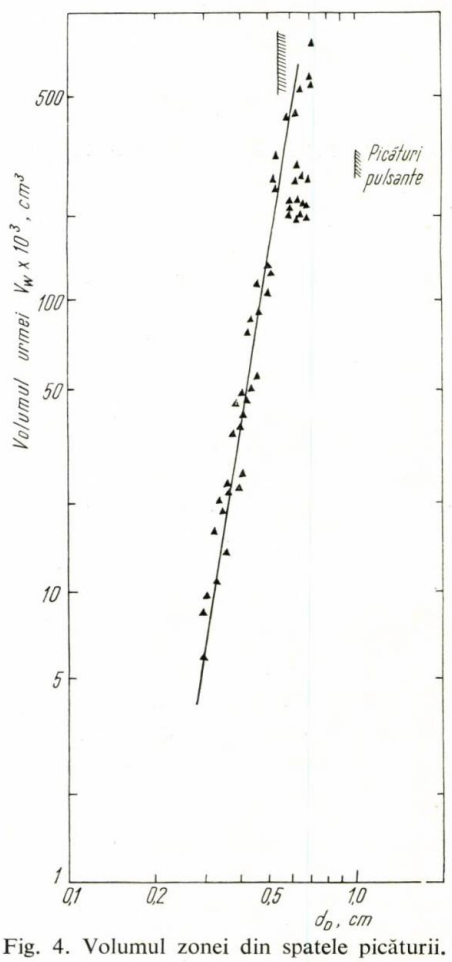


Fig. 4. Volumul zonei din spatele picăturii.

Valoarea exponentului este apropiată de valoarea 6,55 găsită de Hendrix și colab. [29].

Dacă se împarte volumul zonei din spate la volumul picăturii de care este atașată, se obține un parametru, denumit M, luat în considerare la modelul unei coloane de pulverizare. După cum se vede, M variază cu diametrul particulei la puterea 3,22. Kehat [30] obține o dependență a parametrului M doar de raportul $(\rho_c - \rho_d)/\rho_c$, deci independent de diametrul în domeniul eliminării periodice a vîrtejurilor.

e. *Transferul de masă*

Rezultatele determinărilor de transfer de masă de la picătură la mediu continuu s-au reprezentat în figura 6 în coordonate logaritmice sub forma dependenței Sh — Re.

Formula de calcul pentru criteriu Sherwood, din date experimentale, se obține efectuînd un bilanț pentru cantitatea de material transferată prin dizolvarea picăturii:

$$-\frac{d}{d\tau}\left(\frac{\pi}{6} d_p^3 \rho_d\right) = k_L \pi d_p^2 (C_{Ai} - C_{A0}) \qquad (8)$$

Prin definiție:

$$\mathrm{Sh} = \frac{k_L \cdot d_p}{D_A} \qquad (9)$$

și, deci:

$$\mathrm{Sh} = \frac{1}{4 D_A C_{Ai}} \left[-\frac{d}{d\tau}(d_p^2)\right] \qquad (10)$$

S-a considerat $C_{A0} = 0$ și C_{Ai} concentrația la interfața corespunzătoare solubilității anilinei în apă. Valorile pentru $-\frac{d}{d\tau}(d_p^2)$ s-au determinat grafic din panta curbei d_p^2 în funcție de timp (fig. 5). Pentru picăturile nesferice s-a considerat diametrul sferei de volum egal.

Din figura 6, se observă că datele de transfer de masă pentru picături încep să difere de cele pentru sfere solide, date de ecuația lui Froessling, începînd cu Re = 40, ceea ce se explică prin apariția circulației interne, care se intensifică o dată cu creșterea numărului Reynolds.

O dată cu apariția pulsației picăturii, precum și a eliminării periodice a vîrtejurilor din zona din spate, coeficientul parțial de transfer de masă crește brusc. Se consideră că pe măsura schimbării configurației zonei din spate, precum și a mecanismului de transfer al masei acumulate în această zonă, crește și contribuția ei la transferul global de masă de la picătură.

În zonele II, III, datorită vitezelor mici ale vîrtejurilor și caracterului „difuzional" al eliminării lor, cantitatea de substanță transferată pe această cale este mică.

O dată cu apariția eliminării periodice a vîrtejurilor (zona IV), contribuția zonei din spate la transferul global devine importantă. Transferul de substanță este în esență convectiv pe partea anterioară și prin pulsuri periodice ale zonei din spate.

În regiunea V[a], unde există pulsații ale picăturii, coeficientul de transfer de masă crește foarte mult,

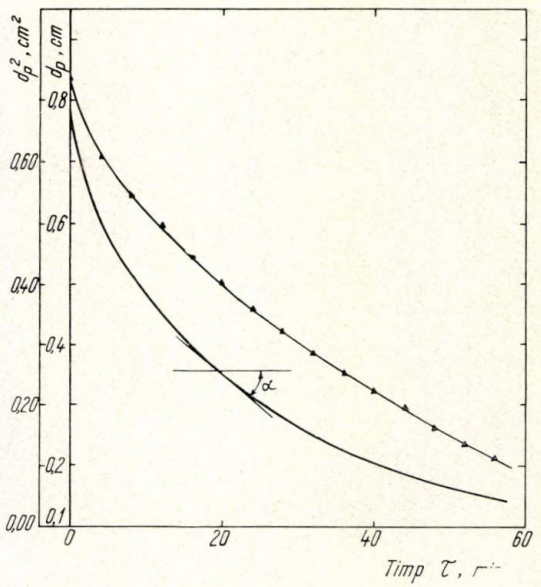


Fig. 5. Micșorarea diametrului picăturii în timp.

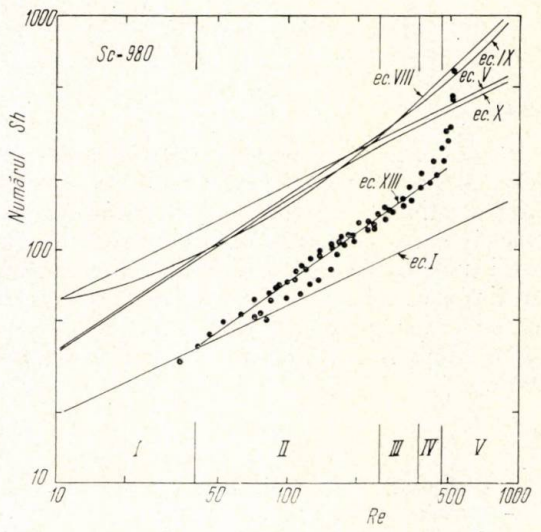


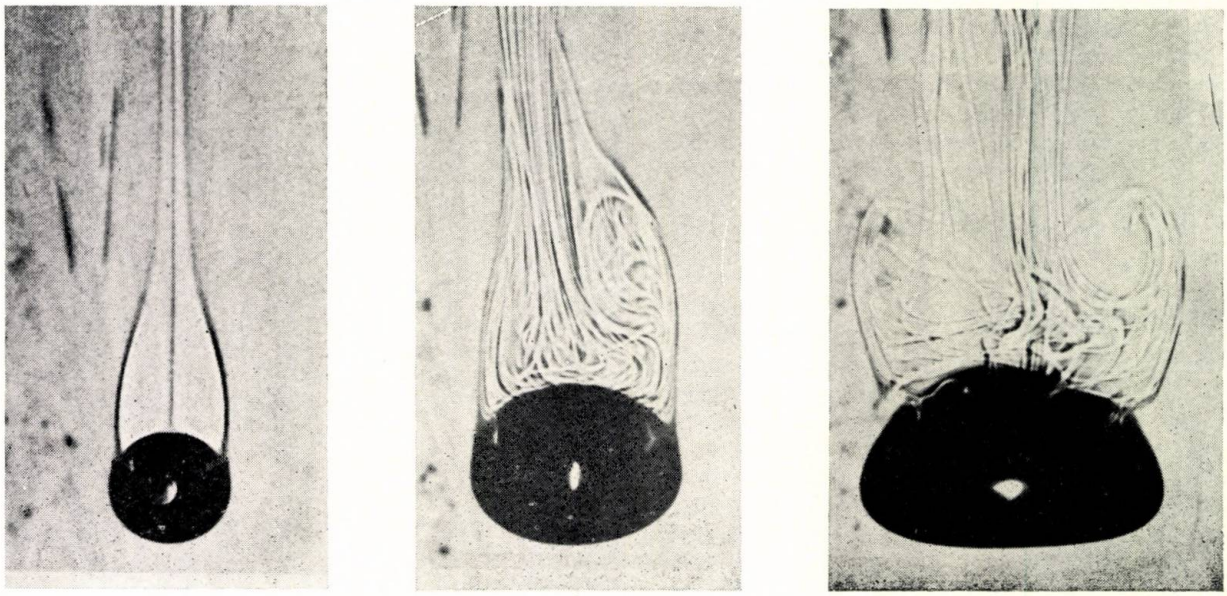
Fig. 6. Transfer de masă de la picătură.

atît pe seama pulsării suprafeței și deci a perturbării stratului-limită, cît și a eliminării intense a vîrtejurilor din zona din spate.

Date obținute pot fi corelate pentru $40 < \mathrm{Re} < 460$ cu următoarea ecuație:

$$\mathrm{Sh} = 2 + [0{,}55\ \mathrm{Re}^{1/2} + 0{,}0351\ (\mathrm{Re}-40)^{0{,}935}]\ \mathrm{Sc}^{1/3} \qquad (11)$$

Valorile obținute în această lucrare sînt în general mai mici decît cele date de ecuațiile prezentate pentru sisteme cu puritate ridicată. Rezultatele prezentate sînt aplicabile sistemelor de extracție industrială unde prezența impurităților accidentale nu poate fi evitată. Se observă că eventualele impurități au o influență mare asupra transferului la diametre mici ale picăturii (regiunile II, III), pe cînd pentru picăturile care pulsează efectul este neglijabil.



a *b* *c*

Fig. 7. Picături cu urmele lor:
a — Re = 192; *b* — Re = 408; *c* — Re = 516.

Concluzii

Metoda prezentată permite determinarea coeficienților parțiali de transfer de masă de la o picătură la faza continuă, simultan cu determinarea unor parametri care caracterizează curgerea în jurul picăturii (unghiul de separare, excentricitate, volumul zonei din spate). Se pune în evidență legătura care există între configurația și tipul zonei din spate și valoarea coeficientului de transfer de masă de la picătură.

Notații

C_i — concentrația la interfață;
C_o — concentrația în masa fluidului;
d_p — diametrul picăturii;
D — coeficientul de difuziune;
g — accelerația gravitației;
k_L — coeficient parțial de transfer de masă în faza lichidă;
k_v — raportul viteza interfeței la viteza interfeței pentru curgerea potențială;
M — raportul volumul zonei din spate / volumul picăturii;
Pe — numărul lui Péclet $= \frac{w_0 d_p}{D_A}$;
Re — numărul lui Reynolds pentru picătură $= \frac{w_0 d_p \rho_c}{\eta_c}$;
Sc — numărul lui Schmidt $\frac{\eta_c}{D_A \rho_c}$;
Sh — numărul lui Sherwood $= \frac{k_L d_p}{D_A}$;
V_w — volumul urmei (zonei din spatele picăturii);
w_0 — viteza terminală a picăturii;
We — numărul lui Weber $= \frac{w_0^2 \rho_d}{\sigma}$;
η — viscozitatea dinamică;
ξ/ξ_0 — raportul grosimilor stratului-limită de concentrație cu interfață mobilă, respectiv interfață rigidă, dat în funcție de numărul Schmidt și *kv* în ref. [16],
σ — tensiune interfacială;
Indici:
A — componentul care se transferă;
c — faza continuă;
d — faza dispersă.

Bibliografie

1. Garner, F. H., şi Skelland, A. H P, În: Ind. Eng. Chem., **46**, 1954, p. 1255.
2. Lochiel, A. C. şi Calderbank, P. H. În: Chem. Eng. Sci. **19**, 1964, p. 471.
3. Garner, F. H. şi Tayeban, M. În: Anales Real Soc. Espan Fis. Quim. Ser., **56**, 1960, p. 479.
4. Letan, R. şi Kehat, E. În: A. I. Ch. E. Jl., **14**, 1968, p. 398.
5. Ibid., A. I. Ch. E. Jl., **17**, 1971, p. 984.
6. Levich, V. G., Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall, New Jersey (1962).
7. Ruckenstein, E. În: Int. J. Heat Mass Transfer, **10**, 1967, p. 1785.
8. Boussinesq, M. În: J. Math. Pures Appl., **1**, 1905, p. 285.
9. Ruckenstein, E. În: Chem. Eng. Sci., **19**, 1964, p. 131.
10. Hamielec, A. E. şi Johnson, A. I. În: Can. J. Chem. Eng,. **40**, 1962, p. 41.
11. Baird, M. H. I. şi Hamielec, A. E. În: Can. J. Chem. Eng., **40**, 1962, p. 119.
12. Cheh, H. Y. şi Tobias, C. W. În: Ind. Eng. Chem. Fundam,. **7**, 1968, p. 48.
13. Froessling, N., Beitrage zur Geophysik von Gerland, **52**, 1938, p. 170.
14. Elzinga, E. R. şi Banchero, J. T. În: A. I. Ch. E. Jl. **7**, 1961, p. 394.
15. Conkie, W. R. şi Savic, P. În: Natl. Res. Council Can, Rept, MT-23, 1953.
16. Griffith, R.M. În: Chem. Eng. Sci, **12**, 1960, p. 198.
17. Chao, B. T. În: Phys. Fluids, **5**, 1962, p. 69.
18. Hugmark, G. A. În: Ing. Eng. Chem. Fundam. **6**, 1967, p. 408.
19. Garner, F. H. şi Suckling, R. D. În: A. I. Ch. E. Jl., **4**, 1958, p. 414.
20. Heertjes, P. M., Holve, W. A. şi Talsma, H. În: Chem. Eng. Sci., **3**, 1954, p. 122.
21. Garner, F. H., Ford, A. şi Tayeban, M. În: J. Appl. Chem. **9**, 1959, p. 315.
22. Thorsen, G. şi Terjesen, S. G. În: Chem. Eng. Sci., **17**, 1962, p. 137.
23. Muntean, O., Dimian., Al. şi Hristescu, E. În: Chem. Eng. Sci **26**, 1971, p. 1953.
24. Dimian, Al. şi Ruckenstein, E. În: Chem. Eng. Sci. **25**, 1970, p. 1821.
25. Hadamard, J. În: Compt. Rend. **152**, 1911, p. 1735.
26. Magarvey, R. H. şi Bishop, R. L. În: Canada, J. Phys., **39**, 1961, p. 1418.
27. Wellek, R. M., Agrawall, A. K., Skelland, A. H. P. În: A. I. Ch. E. Jl, **12**, 1966, p. 854.
28. Winnikow, S. şi Chao, B. T. În: Phys., Fluids, **9**, 1966, p. 50.
29. Hendrix, C. D., Shashikant, B. D. şi Johnson, H. F. În: A. I. Ch. E. Jl., **13**, 1967, p. 1072.
30. Yeheskel, J. şi Kehat, E. În: Chem. Eng. Sci., **26**, 1971, p. 1223.

* * *

V. Gh. Vodă

Aplicații ale unui criteriu statistic în chimie

În acest articol se va prezenta o aplicație a unei variante analoge simplificate a cunoscutului „test t-necentral" în problemele de analiză chimică cantitativă. Bazele matematice ale acestei variante au fost examinate de către statisticianul František Zítek [1].

Testul „t" se folosește la verificarea ipotezei statistice: H_0: $m = m_0$, cu alternativa H_1: $m \neq m_0$ (1), referitoare la media teoretică (m) a unei colectivități normale $N(m; \sigma^2)$. Cele redate se pot interpreta astfel: se presupune, de exemplu, că se fac anumite determinări chimice și se obțin datele de selecție (măsurătorile) $x_1, x_2, \ldots, x_n$.

Acceptînd ipoteza normalității datelor, interesează, de pildă, o valoare medie. Datele de selecție furnizează media de selecție $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} x_i$. Ea nu exprimă decît o estimată a mediei reale m. Cu cît numărul de date (volumul selecției) va fi mai mare, cu atît $\bar{x}$ va fi mai aproape de valoarea teoretică m. Cînd nu există posibilitatea să se efectueze multe măsurători, media de selecție $\bar{x}$ nu este suficient de semnificativă.

În această situație se recomandă aplicarea „testului t" (testul Student), pentru a obține o imagine mai exactă asupra mediei reale.

Verificarea ipotezei statistice (1) se face cu ajutorul expresiei:

$$t_c = \frac{|\bar{x} - m_0|}{S/\sqrt{n}} \qquad (1)$$

unde:

x este media de selecție;

m_0 — valoarea medie pe care practicianul o intuiește ca valoare reală;

s — estimata abaterii standard teoretice (σ).

Căutînd în tabelele testului t (de exemplu [2]), se extrage valoarea $t_{\alpha;n-1}$, care corespunde riscului (în mod uzual $\alpha = 0{,}05$) și numărului de grade de libertate $\nu = n - 1$, decizia de acceptare a ipotezei H_0 luîndu-se dacă:

$$t_{\text{calculat}} \leqslant t_{\text{tabelat}}.$$

1. Testul „t", modificat

František Zítek [1] a simplificat calculul statisticii (2) în felul următor: se consideră o populație normală $N(\mu, \sigma^2)$, cu parametrii necunoscuți μ și σ^2.

Fiind dată o constantă reală T și un număr $p\,(0 < p < 1)$, trebuie să se verifice ipoteza statistică:

$$\int_T^{\infty} \varphi(x; \mu, \sigma^2)\, dx \leqslant p \qquad (2)$$

unde:

$$\varphi(x; \mu, \sigma^2) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] \qquad (3)$$

este densitatea de probabilitate a legii normale.

Considerînd ξ_a o variabilă aleatoare normală cu densitatea $\varphi(x; a, 1)$, de η o variabilă aleatoare nenegativă, stochastic independentă de ξ_a și cu funcția de repartiție continuă $F(x)$.

Se notează prin $K(x; a, \eta)$ funcția de repartiție a raportului ξ_a/η.

Se demonstrează că:

$$K(x; a, \eta) = \begin{cases} 1 - x\int_0^{\infty} F(y)\,\varphi(xy - a; 0; 1)\, dy \text{ pentru } x > 0 \\ -x\int_0^{\infty} F(y)\,\varphi(xy - a; 0; 1)\, dy \text{ pentru } x < 0 \end{cases} \qquad (4)$$

Repartițiile cu funcția de repartiție de forma (4) sînt numite „repartiții de tip U" [1].

Fie $x_1, \ldots, x_n$ o selecție de volum n dintr-o populație normală $N(\mu; \sigma^2)$, se notează:

$$\bar{x} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i \qquad \text{media de selecție:}$$

$$S_d = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2}$$

estimatorul deplasat al abaterii-standard teoretice (σ). El se obține prin așa-numita metodă a verosimilității maxime [3]:

$$\Delta = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} |x_i - \bar{x}| \qquad \text{abaterea medie;}$$

$$R = x_{(n)} - x_{(1)} \qquad \text{amplitudinea de selecție,}$$

(unde $x_{(1)} < x_{(2)} < \ldots < x_{(n)}$ reprezintă valorile de selecție $x_1, x_2, \ldots x_n$ ordonate crescător — în limbaj statistic ele se numesc „statistici de ordine").

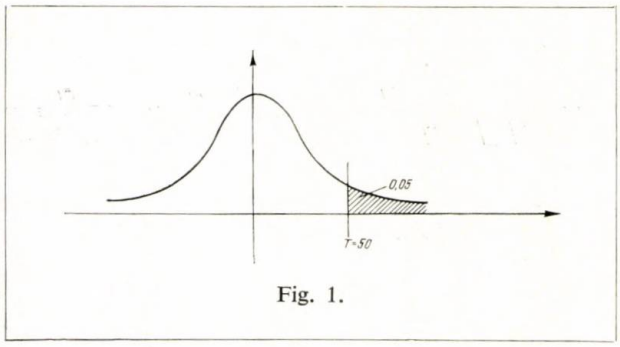


Fig. 1.

Fie $S = S(x_1 \ldots x_n)$ o funcție de selecție cu următoarele proprietăți:

a) S este nenegativă pentru orice variabilă de selecție x_i;

Zítek propune calculul statisticii:

$$Z_c = \frac{T - \bar{x}}{\Delta} \tag{7}$$

pentru verificarea ipotezei (3). În mod evident, calculele sînt mult ușurate, ele putînd fi făcute fără ajutorul oricărui instrument de calcul.

Zítek a tabelat statistica Z_c pentru $p = 0{,}05$ și 0,025 (adică $l_p = 1{,}645$ și 1,960) și pentru riscurile $\alpha = 0{,}05$; 0,025; 0,01 și volumele de selecție $n = 5 \ldots 10$.

2. Exemplu

La determinarea cuprului prin electroliză internă [4] s-au obținut următoarele date, (mm):

i	1	2	3	4	5	6	7	8
$x_{(i)}$	49,53	49,80	49,81	49,81	49,82	49,92	49,98	50,01

b) admite o funcție de repartiție continuă;

c) pentru orice număr „a" real, este invariantă la transformări liniare de tipul $(x_i + a)$, adică:

$$S(x_1 + a, \cdots x_n + a) = S(x_1, \cdots x_n).$$

În aceste condiții se definește statistica:

$$U_p = \sqrt{n} \cdot \frac{\mu + l_p \sigma - \bar{x}}{S} \tag{5}$$

unde $0 < p < 1$, iar l_p satisface egalitatea:

$$p\sqrt{2\pi} = \int_{l_p}^{+\infty} \exp(-x^2/_2)\, dx$$

Dacă se scrie (5) sub forma:

$$U_p = \frac{\sqrt{n} \cdot \frac{\mu - \bar{x}}{\sigma} + l_p \sqrt{n}}{S/\sigma} \tag{6}$$

atunci se observă că U_p are funcția de repartiție $K\left(x;\ l_p \sqrt{n}\ ; \frac{S}{\sigma}\right)$.

Cazuri particulare importante:

1) $S = S_d$; se obține testul t-necentral (Johnson-Welch);

2) $S = R$; se obține testul lui Lord. (E. Lord în 1947 a dat o formă modificată a testului t folosind amplitudinea de selecție în locul abaterii-standard de selecție);

3) $S = S_d$; $p = 0{,}5$ $(lp = 0)$

se obține:

$$U_{0,5} = t = \sqrt{n}\, \frac{\mu - \bar{x}}{S_d}$$

care reprezintă testul clasic al lui Student, prezentat în orice lucrare introductivă în statistica matematică (de exemplu [2]).

Se obține imediat: $\bar{x} = 49{,}84$

Alegînd $T = 50{,}00$, va trebui să se verifice ipoteza statistică:

$$\int_{50}^{+\infty} \varphi(x;\ m,\ \sigma^2)\, dx \leqslant 0{,}05.$$

Grafic, aceasta se poate reda ca în figura 1.

Valoarea T fixată are, după cum se vede, semnificația unei toleranțe.

Calculînd statistica Z, se obține:

$$Z_c = 1{,}42$$

deoarece

$$\Delta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} |x_i - \bar{x}| = \frac{1}{8} [|49{,}53 - 49{,}84| + \cdots +$$

$$|50{,}01 - 49{,}84|] = 0{,}11375,$$

iar $|T - \bar{x}| = 50{,}00 - 49{,}84 = 0{,}16$.

Din tabelele [1] se extrage $Z_{l_p;\ \alpha;n} = Z_{1{,}645;0{,}05;8} = 1{,}225$. În acest caz, ipoteza se acceptă, valoarea T fixată putînd fi considerată ca o toleranță superioară pentru valorile individuale (măsurătorile x_i), numai 5% din ele căzînd în regiunea hașurată din figura 1.

Notă: Materialul documentar de bază (1) al acestei lucrări mi-a fost pus la dispoziție de Dr. František Zítek, de la Institutul de Matematică al Academiei de Științe a R.S. Cehoslovacia.

Bibliografie

1. Zítek, František, În: Aplikace Matematiky, nr. 2, 1957, p. 38–46.
2. Ciucu, Gh. și Craiu, V. Introducere în teoria probabilităților și statistica matematică. E. D. P. București, 1971.
3. Ciucu, Gh., și Craiu, V.: Teoria estimației și verificarea ipotezelor statistice. E. D. P, București, 1968.
4. Ceaușescu, D. În: Chimie analitică **1**, nr. 3, 1971, p. 130–135.
5. Facsko, Gh. și Rădoi, I. În: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **27**, 1961, p. 39.

PROGRESE ÎN CHIMIE

★ ★ ★ ★

1. Energia ușoară a laserului susține particulele de sticlă.
2. Se dezvoltă utilizarea spectroscopiei electronice.
3. Valoarea produselor chimice utilizate în industria cauciucului a ajuns la 418 mil. dolari.
4. Îngrășăminte lichide pot fi depozitate un timp îndelungat.
5. Metoda criogenică, ajutor în studiul enzimelor.
6. Se fabrică la scară industrială noi produse petrochimice cu sulf.
7. Un procedeu nou de fabricare a hidrazinei.
8. Propulsia electromoleculară, o metodă de separare rapidă și eficientă.
9. Chimia produselor metalociclice își lărgește sfera.
10. Folosirea ierbicidului 2,4,5-T este periculoasă datorită impurităților pe care le conține.

1. *Energia ușoară a laserului ține în suspensie particulele minuscule de sticlă de formă sferică. Vibrația din tubul de deasupra prismei rupe atracția moleculară dintre particulele de sticlă, și acestea se ridică. Presiunea de radiere a laserului, de 0,25* W, *nu suspendă sferele de sticlă cu un diametru mai mare de 20* μ *și* 10^{-8} *g. Tehnica prevede un mijloc de manipulare a particulelor mici, fără suport mecanic și o cale de a dezvolta sistemele optice de comunicare.*

2. *Au început a fi explorate noi domenii de utilizare a spectroscopiei electronice, de exemplu ca o metodă analitică calitativă și cantitativă sau ca mijloc pentru caracterizarea suprafețelor.*
Spectroscopia electronică implică bombardarea moleculei sau atomului cu raze X sau fotoni cu o energie suficientă pentru ca acestea să emită un electron. Determinarea energiei cinetice a electronului emis permite calcularea energiei de legătură a electronului de moleculă.
Dacă se folosește o energie mare de iradiere, are loc expulzarea unui electron, și astfel se poate calcula energia sa de legătură.
Din contră, dacă energia de excitare este o energie scăzută, ca, de exemplu, fotoni în ultraviolet, are loc eliminarea electronilor de valență, permițînd determinarea potențialului de ionizare.
În spectroscopia electronică, radiația de ionizare izbește proba, provocînd emiterea unui electron. Acesta trece într-un manocromator, unde are loc măsurarea energiei sale. O dată stabilită această energie, detectorul emite un semnal proporțional cu intensitatea stabilită.
Întrucît practic se poate obține spectrul fotoelectronic al oricărui element, spectroscopia electronică poate fi folosită la determinarea acestora în amestec.
Cu ajutorul spectroscopiei electronice s-a putut determina cantitativ proporția de MoO_2 *și* MoO_3 *dintr-un amestec. De asemenea, s-a analizat pe această cale amestecul de sulfuri, sulfiți și sulfați și s-au caracterizat depunerile metalice pe suprafețe.*

3. *Chimicalele folosite în industria cauciucului au valorat în 1970 peste 418 mil. dolari. Dintre acestea, se menționează: agenți de vulcanizare, antioxidanți, antiozonanți, plastifianți și modelanți, agenți de suflare.*
Pentru anul 1975 se prevede o creștere a valorii acestora la 530 mil. dolari.
Agenți de vulcanizare. *Valoarea acestora a ajuns la 160 mil. dolari, în care sînt incluși: activatori, acceleratori și vulcanizatori propriu-ziși. Dintre activatori, ponderea cea mai mare o au: oxizii de zinc, acizii grași, aminele acizilor grași și stearatul de zinc. Dintre acceleratori se menționează: unii tiazoli, tiourani și ditiocarbamați, iar ca vulcanizatori propriu-ziși sulful, compuși cu sulf și unii oxizi metalici.*
Materiale protectoare. *O a doua mare grupă de produse a căror valoare se ridică la 123,5 mil. dolari o formează substanțele protectoare, antioxidanții reprezentînd 57%, antiozonanții 38% și ignifuganții și chelații 5%.*
Ca antioxidanți, derivații fenolului, bisfenolului sînt cei mai reprezentativi, apoi fenolnaftilamina și p-fenilendiamina, aceasta din urmă fiind și un antiozonant puternic.
Oxidul de stibiu și hidrocarburile clorurate se folosesc ca substanțe ignifuge.

4. *Timpul îndelungat de depozitare a îngrășămintelor lichide concentrate de tipul 10—34—0 și 11—37—0 se datorește modului de prevenire a precipitării impurităților. Substanțele solide care se depun în timpul depozitării constau, în principal, din pirofosfat de magneziu-amoniu, ce se formează în cazul cînd îngrășămîntul lichid are un conținut ridicat de oxid de magneziu.*
Depozitarea. *Timpul de depozitare a îngrășămintelor lichide pe bază de polifosfați de amoniu depinde de conținutul de oxid de magneziu al acestora. Dacă această concentrație este de 0,4%, îngrășămîntul nu poate fi depozitat mai mult de o lună, la 0,2%, depozitarea este de un an, iar la 0,1%, de peste doi ani.*
Pentru a se asigura aceste valori, magneziul din acidul de cale umedă se precipită și se separă sub formă de fluorofosfat de magneziu și aluminiu, înainte ca acidul să fie convertit în acid superfosforic, și apoi în polifosfați de amoniu.
Alte metode de îndepărtare a impurităților din acidul fosforic de cale umedă au în vedere folosirea altor ioni alcalini ce formează precipitate, sau a solvenților organici, precum și a schimbătorilor de ioni.
Costul și performanțele finale ale ultimelor două metode nu sînt competitive cu precipitarea cu săruri anorganice.
După îndepărtarea celei mai mari cantități de magneziu, acidul fosforic este transformat prin încălzire în acid superfosforic care, amonizat, duce apoi la polifosfați de amoniu.
După un alt procedeu, acidul fosforic concentrat reacționează cu amoniacul preîncălzit. Datorită căldurii de reacție, are loc formarea polifosfaților.
Avantaje. *Cererea de îngrășăminte lichide crește mereu, ca o consecință a rezultatelor obținute, dar, mai ales, datorită avantajelor pe care le prezintă la manipulare — depozitare și posibilității de a se fabrica un număr variat de tipuri. Polifosfații dizolvă sau leagă sub formă de chelați orice microelement adăugat și aprovizionează solul cu cantități apreciabile de fier sub formă de chelați, ceea ce duce la sporuri de recolte mari.*

5. *Noua metodă criogenică pentru separarea componenților lipidelor și proteinelor din țesuturi este de un mare ajutor pentru studiul enzimelor de membrană și duce la o mai bună înțelegere a funcționării sistemului nervos și a bolilor organelor.*
Pe această cale s-a demonstrat că colesterolul este un mediator al enzimelor de membrană, care reglează transmiterea impulsurilor nervoase.
Enzimele de membrană sînt, așa cum le spune și numele, enzime asociate membranei semipermeabile, ce îmbracă celulele vii. Aceste enzime reglează trecerea materialelor și informațiilor prin peretele celulelor, dirijînd astfel funcțiile organelor umane. Ele sînt insolubile în apă, proteina enzimei fiind legată de membrană prin lipide hidrofobe.
Încercările de a folosi detergenții sau solvenții organici pentru a solubiliza enzimele, în vederea studierii acestora, au dus la rezultate nereproductibile, acestea pierzîndu-și activitatea în mod ireversibil.
Noua metodă criogenică rezolvă aceste probleme, realizînd extracția la temperaturi mult sub 0° (—75, —80°C), cînd solvenții organici nu mai denaturează proteinele, păstrîndu-le în același timp și activitatea.
Criobiochimia are, însă, un dezavantaj principal, și anume faptul că necesită aparatură specială, care să permită executarea experiențelor la temperatură scăzută. Pentru îndepărtarea solventului, sînt obligatorii sisteme de distilare în vid înalt sau care să lucreze la o temperatură scăzută. Aparatura de sticlă, pipetele, vasele trebuie să aibă pereți dubli, pentru a împiedica transferul de căldură. Criobiochimia este abia la început și are încă multe probleme de rezolvat.

6. *Dintre produsele petrochimice cu sulf apărute de curînd pe piață se menționează:*

Mercaptani	*Puritate*
	%
Etilmercaptan	99
iso-propilmercaptan	99
n-propilmercaptan	98

n-butilmercaptan	98
terț-butilmercaptan	98
terț-amilmercaptan	98
n-hexilmercaptan	96

Bisulfuri

n-propilbisulfură
terț-butilbisulfură
n-butilbisulfură
terț-amilbisulfură
terț-octilbisulfură
terț-dodecilbisulfură

Polisulfuri

terț-butilpolisulfură
terț-amilpolisulfură
terț-octilpolisulfură
terț-dodecil polisulfură

Sulfoxizi și sulfone

n-propilsulfoxid
n-propilsulfonă
n-butilsulfoxid
n-butilsulfonă
3-metilsulfolan
3-metilsulfolen
Sulfolan
Sulfolen

7. *S-au dat publicității primele rezultate în legătură cu un procedeu de fabricare a hidrazinei în condiții medii.*
Azotul molecular este redus în mediu apos și alcoolic cu ajutorul sărurilor de titan, vanadiu sau crom, catalizatorul fiind o sare de molibden.
Fixarea azotului are loc chiar la temperatura ambiantă și la presiunea atmosferică, dar randamentul crește o dată cu acești parametri.
Datele inițiale au arătat că reacția — respectiv fixarea azotului — are loc numai în mediu alcalin, acesta avînd funcție dublă, și anume, pe de o parte, de mărire a potențialului ionilor de titan, vanadiu și crom și, pe de altă parte, de formare a produsului de reacție sub formă de hidroxid solid.
Procesul este influențat favorabil de adaosul de săruri de bariu sau magneziu, dar este inhibat de oxidul de carbon. Acetilena poate fi redusă la etilenă fără catalizator, într-un mediu de reacție apos-alcoolic asemănător.
Nu au fost publicate date în legătură cu mecanismul de reacție. Cercetătorii sînt de părere că molibdenul catalizator activează azotul în prima treaptă a reacției, în complex bimolecular.
Cercetările ulterioare au în vedere găsirea unei căi economice de industrializare a procedeului.

8. *S-a pus la punct o metodă rapidă și eficientă de separare prin propulsie electromoleculară (PEM) a substanțelor organice, anorganice și biologice, putînd înlocui cromatografia și electroforeza. Ea se aplică unui număr mare de substanțe polare și nepolare, foarte asemănătoare între ele ca proprietăți, de exemplu separă metilnaftalenele, proteinele etc. Conform teoriei migrării moleculelor într-un cîmp electric, migrarea depinde de structura moleculară și de caracteristica încărcăturii sale. Pentru ca migrarea să aibă loc, este necesară existența grupelor ionizabile, sau a complecșilor cu molecule ionizabile. De aceea, electroforeza și ionoforeza nu pot fi aplicate moleculelor neutre sau nepolare.*
Descoperirea propulsiei electromoleculare (PEM) se bazează pe o interpretare complet diferită a teoriei convenționale privind migrarea moleculară într-un cîmp magnetic. Această interpretare se bazează pe interacțiunea complexă ce apare în sistemul molecular : solut-solvent și suport. Adsorbția și schimbul de energie între substanțe și mediu pot fi descrise nu numai în termeni dinamici, dar și din punct de vedere electric, ca un schimb de sarje electrice. Se menționează faptul că în mod egal moleculele „electric neutre" sau dielectrice pot fi încărcate electric prin transfer de p *sau* n *— încărcare, sub influența unui cîmp electric de o intensitate suficientă.*
S-a identificat un „factor electromolecular" necunoscut pînă acum, ce permite un control foarte avansat și eficace al sistenului de amestec molecular. Nu a fost dezvăluită natura exactă a acestui factor electromolecular.
Rezultatele au arătat că sub influența unui curent electric de voltaj ridicat, are loc o migrare rapidă a moleculelor. Migrarea apare atît pentru substanțele polare, cît și nepolare cu o viteză mai mare de 17 cm/min, într-un mediu ce conține un suport foarte obstructiv. Ținînd seamă de caracterul electromolecular al fiecărei substanțe, se poate face o separare a acestora dintr-un amestec, fie prin migrarea unora și imobilizarea celorlalte, fie făcînd ca toate să migreze simultan, însă cu viteze diferite.
Noua metodă are un cîmp larg de aplicare la separarea produselor chimice, metalelor, izotopilor, stereoizomerilor, purificarea produselor, analize chimice și controlul proceselor.

9. *Reactivii organo-metalici permit sinteza și studiul unui număr crescut de produse heterociclice conținînd metale.*
În ultimii zece ani, chimia produselor metalociclice s-a dezvoltat mai mult într-o singură direcție, și anume pe linia stabilirii unor procedee de fabricare a metalociclopentadienelor.
Recent diverși chimiști au demonstrat că produsele metalociclice au un cîmp mai mare de utilizare, și anume acestea sînt intermediari importanți în ciclotrimerizarea acetilenelor, la obținerea carbenelor cu conținut de siliciu și germaniu.
Un alt domeniu de folosire a produselor organo-metalice îl constituie sinteza substanțelor heterociclice ce conțin și un metal.
Cercetările s-au axat în special pe folosirea derivaților dilitiobutadienei, ca intermediari de bază în obținerea substanțelor metalociclice.
S-a constatat că unele arilacetilene adăugate difenilacetilenei se dimerizează în prezența litiului, servind astfel ca intermediari la formarea altor produse metalociclice.
Substanța denumită reactiv dilitiu, rezultată din reacția difenilacetilenei și n-butillitiului, este cel mai important reactiv folosit în cercetări.
Indene. *Folosind metoda proprie de obținere a reactivului dilitiu, s-a sintetizat o serie de metaloindene conținînd siliciu, staniu sau fosfor, precum și spirociclii corespunzători metalelor din grupa a IV-a B.*
S-a demonstrat că fosfaindenul, 3-n-butil-1,2-difenilbenzofosfol, este cel mai interesant ligand în procedeul de coordinare chimică.
Dimeri. *Dimerizarea reducătoare a acetilenelor cu litiu metalic duce la o serie de noi compuși metalociclici. Astfel, din reacția feniltrimetilsililacetilenei cu litiu metalic rezultă intermediarul dilitiu care, introdus în apă, dă 1,4-bis trimetilisil-2,3-difenil-*trans, trans-*1,3-butadiena. Analiza în RMN a arătat că dimerizarea reducătoare apare mai degrabă la carbonul acetilenic în direcția radicalului fenil, decît a celui trimetilisil-1,3-Butadiena astfel formată, încălzită cu sulf, trece în derivat tiofenic cu structură cunoscută.*
Produsele metalociclice se pot obține din reacția intermediarului bis-trimetilisil-ditiobutadienă cu dihalide metalice, ca, de exemplu, organodihalida de staniu și fenildiclorofosfina.
S-a preparat cu succes și o serie de produse metalociclice cu conținut ridicat de halogeni. Rezultate bune s-au obținut folosind 2,2'-dilitiooctafluorobisfenilul, cunoscut sub numele de reactiv Massey.

10. *Utilizarea ierbicidului, 2,4,5-T ridică problema toxicității impurității 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxin ((TCDE), pe care acesta o conține. TCDD este foarte stabil în mediul înconjurător. Experiențele au arătat că clorodibenzo-p-dioxinele se cumulează în ficatul animalelor.*
Produsul comercial 2,4,5-T conține această impuritate în cantitate extrem de mică — mai puțin de 1 p.p.m. — de aceea reziduul de TCDD nu poate fi detectat în mediul înconjurător. Metodele analitice curente nu pot măsura cantități de 10 p.p.b. (10 micrograme/kg), atîta cît reprezintă aceste reziduuri. Or, experiențele au arătat că dozele letale sînt sub aceste valori. Astfel, un cobai hrănit cu 1 microgram TCDD/kg moare, iar șobolanii gravizi hrăniți cu un total de 1,25 micrograme TCDD/kg dat timp de 10 zile dau naștere la pui anormali.
Din aceste motive, încă din 1969 s-a recomandat ca „acele pesticide care au acțiune nocivă asupra mamiferelor să fie imediat scoase din uz". Dintre acestea face parte și 2,4,5-T.

★

A apărut pe piața mondială o nouă serie de catalizatori pe bază de titan și vanadiu, pentru polimerizarea stereospecifică a olefinelor.
Aceștia se prezintă sub formă lichidă sau solidă, cu diferite trepte de valență, solubili sau insolubili în produse organice. Astfel se menționează :

— catalizatori pe bază de titan : triclorură de titan AA, triclorură de titan H (redusă cu hidrogen), tetraclorură de titan, tetra-alchiltitanați, titaniu tri-acetilacetonat ;

— catalizatori pe bază de vanadiu : oxiclorură de vanadiu, triclorură de vanadiu, tetraclorură de vanadiu, tri-n-butilvanadat, vanadiu triacetilacetonat.

★

Calculele preliminare au arătat că se obțin valori satisfăcătoare după teoria relativității a lui Einstein și după performanțele ceasurilor atomice portabile.
Determinări făcute la sfîrșitul anului 1971 au arătat că patru ceasuri atomice cu

pîrghii de cesiu indică mai puțin cu 1×10^{-7} s, în timp ce ceasul-etalon cu 3×10^{-7} s.

★

Din necesități pregnante, a fost pusă la punct o metodă de detectare a tumorilor uterine. Aceasta utilizează un test imunologic rapid pentru determinarea cantității de hormoni din sînge sau urină secretați de tumoare.
Se menționează că pentru diagnostic se folosește pentru prima dată o substanță specifică antigenică.

★

Utilizarea izoprinosinei în tratamentul hepatitei nu a dus la rezultate concludente. După unii cercetători, rezultatele sînt încurajatoare, după alții, folosirea este prematură.

★

Urmează să fie aplicat la scară industrială unul dintre cele mai promițătoare procedee de recuperare a SO_2 din gaze reziduale, care utilizează ca agent de reținere carbonați, sub formă de topitură.
Procedeul a fost pus la punct într-un pilot care a costat 4 mil. dolari, construit pe lîngă o termocentrală cu o putere instalată de 350 MW.
Randamentul de recuperare este de 96—99%.
S-a ales această metodă după ce s-au încercat și studiat alte 39 de metode.

★

În anul 1972, industria de automobile a Statelor Unite va utiliza circa 95 000 t materiale plastice armate cu fibre de sticlă, cu 22% mai mult decît în 1971. Acestea vor avea peste 250 de aplicații diferite, cu mult mai mult decît s-a prevăzut în vreun an.

★

Pentru reținerea a peste 70% din substanțele dăunătoare din fumul de țigare, ca, de exemplu, benzopirenele, se introduce la sfîrșitul filtrului o picătură dintr-o substanță denumită Benzo-X. Aceasta este o emulsie formată din parafină normală cu 11—18 atomi de carbon, apă și un agent de udare.
Pentru reducerea dorinței de a fuma, se poate folosi un extract alcoolic din ovăz. (Avena Sativa). Nu s-a identificat substanța activă din extract.
Experimentările efectuate pe o serie de fumători au arătat că după 28 de zile, de folosire a acestui extract numărul de țigări pe zi scade de la 19,5 la 5,7.
Același extract este folosit în India pentru dezintoxicarea cu opium.

★

Pe linia perfecționării aparaturii de măsură de mare precizie, s-a pus la punct o balanță electronică pentru determinarea greutății unei probe, măsurînd forța magnetică necesară pentru a ține în echilibru platanul pe care se află proba.

★

După o perioadă lungă de încercare și pe baza unui mare număr de date, se afirmă că dietilstilbestrolul (DES) poate fi folosit în hrana vitelor.
Nu au fost detectate reziduuri de dietilstibestrol în produsele de carne.
S-a cerut retragerea din comerț a suprayurilor utilizate în higenă, ce conțin hexaclorofen, datorită iritațiilor pe care acestea le provoacă pe piele.
Din această cauză, cele mai afectate produse vor fi cele comercializate sub denumirea de Hiso-Hex ce conțin 3% hexaclorofen.

★

Cu ajutorul acceleratorului de ioni grei s-au sintetizat doi noi izotopi ai elementului 105, căruia i s-a dat numele de hahniu. Hahnium-261 s-a obținut pe două căi, și anume prin bombardarea californiului 250 cu azot-15 sau prin bombardarea berkeliumului-249 cu oxigen-16. Izotopul emite particule α 8,93 m eV și trece în laurencium-257 cu un timp de înjumătățire de 1,8 s. Hahnium-262 s-a obținut prin bombardarea berkeliumului 249 cu oxigen-18. El emite particule α 8,45m eV și se transformă în laurencium-258, cu un timp de înjumătățire de circa 40 s.

★

A fost pusă la punct o metodă ieftină de detectare a cancerului intestinal. O probă din sîngele bolnavului este pusă în incubator cu ser din sînge de iepure ce conține anticorpi. În caz pozitiv, antigenii cancerigeni din sîngele pacientului reacționează cu anticorpii, provocînd aglomerarea celulelor roșii sensibilizate.

★

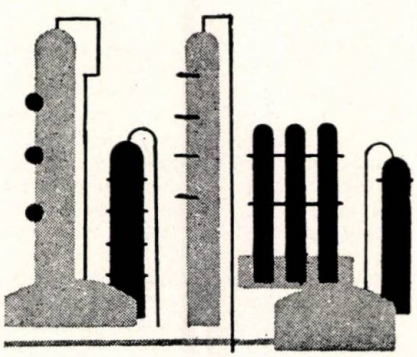
Membranele lichide își extind domeniul de utilizare. De curînd, acestea au fost folosite la purificarea apelor reziduale de fenol, precum și la stabilirea gradului de oxigenare a sîngelui.

★

Poluarea se reduce considerabil la fabricile de acid azotic și sulfuric, dacă se folosesc site moleculare pentru reținerea oxizilor de azot sau a bioxidului de sulf din gazele reziduale.
Aplicînd aceste procedee cunoscute sub numele de Pura Sin—N și Pura—Sin S, cantitatea de oxizi de azot sau sulf din gazele reziduale scade la mai puțin de 0,142 kg/t acid, față de limita admisă de 1,36 kg/t acid azotic și 1,81 kg/t acid sulfuric. Dacă acizii reținuți se recirculă, procedeul este mai economic, în comparație cu altele.

★

De curînd, au fost sintetizați la temperatură joasă carbonilii uraniului — cu pînă la șase carbonili —, care au fost cercetați fără succes în 1940, la separarea izotopilor uraniului prin difuziune gazoasă.
Nu se cunosc alți carbonili ai actinidelor sau lantanidelor.



Am reținut

pentru dumneavoastră...

Obținerea proteinelor din hidrocarburi cu ajutorul microorganismelor constituie o problemă atît de importantă pentru omenire, încît cercetările efectuate de British Petroleum în Franța a constituit obiectul a numeroase comunicări, articole și note publicate atît în revistele de specialitate, cît și în marile cotidiene.

Reluarea rezultatelor obținute în publicații de specialitate și în presa zilnică este în ultimă analiză generată de deficitul mondial de proteine și de necesitatea acoperirii acestuia pe alte căi decît cele tradiționale care sub o formă sau alta, omenirea le folosește de milenii.

Statisticile ONU indică faptul că populația globului crește în fiecare minut cu 130 de oameni care trebuie, natural, hrăniți. Conform unor studii de prognoză se estimează că la sfîrșitul acestui veac numărul locuitorilor de pe planeta noastră va fi dublu celui actual. După alte date statistice, producția mondială de proteine atinge în prezent 80 mil. t anual, față de un necesar minim de 105 mil. t anual, ceea ce corespunde la un deficit anual de 25 mil. t.

Dacă se privește această producție sub aspectul nevoilor populației globului la nivelul anului 2 000 se constată, că, în comparație cu deficitul actual, acesta va spori la 170 mil. t, adică de peste două ori volumul actual al producției. Este evident că prin metodele convenționale nu apare posibilă sporirea producției de proteine pe plan mondial la de peste trei ori cea actuală pentru ca problema malnutriției să fie pe deplin rezolvată.

Pe această linie este interesantă o scurtă trecere în revistă a gîndirii umane din ultimele decenii întrucît experiența trecutului apropiat poate genera idei noi pentru viitorul apropiat în aceeași problemă, în prezent apreciindu-se că, cu toate progresele deosebite realizate, nu se poate afirma că problema obținerii proteinelor din petrol și-a găsit căi de rezolvare care nu se întrevede a fi îmbunătățite.

De la început trebuie menționat faptul că microbiologia petrolului are o vechime de peste 60 de ani. Marile trusturi de petrol au inițiat de mult timp numeroase cercetări pentru aplicarea microbiologiei în descoperirea unor cîmpuri petrolifere, pentru îmbunătățirea procedeelor de recuperare a țițeiului și în ultimul timp pentru degradarea biologică a detergenților.

În anul 1957 filiala franceză de la Lavera a grupului British Petroleum a început o activitate de cercetare, relativ restrînsă cu privire la posibilitatea utilizării proceselor microbiologice la desulfurarea rezidiilor de distilare și la eliminarea urmelor de hidrocarburi din apele reziduale ale rafinăriilor. Rezultatele obținute după 18 luni de cercetări au fost negative și, ca atare, nu au mai fost continuate.

Constatarea făcută însă în acest timp, și anume că anumite microorganisme se dezvoltă foarte rapid în unele fracțiuni petroliere au determinat reluarea cercetărilor în anul 1959 pe o idee nouă, și anume aceea a obținerii unei biomase bogată în aminoacizi esențială pentru a acoperi deficitul de proteine. Această idee nu a fost însușită imediat de conducerea grupului și nici de specialiștii care au participat la un simposion organizat în Franța de Asociația națională de cercetări tehnice, cu tema: Subiecte noi de cercetare, care s-a ținut în mai 1959 în Franța. Profesorul J. Senez de la Centrul Național de Cercetare Științifică din Marsilia, reluînd lucrările unor cercetători germani publicate în anul 1951, care au demonstrat dezvoltarea unor drojdii de tipul candidei de parafine sintetice preparate prin sinteza Fischer-Tropsch, a reușit să obțină cu ajutorul unei tulpini de candida lipolitica folosind hexadecanul ca substrat de carbon, o biomasă cu un randament de 50% față de carbonul consumat. Abia aceste rezultate au fost apreciate ca suficient de încurajatoare pentru ca British-Petroleum să accepte inițierea unui program de cercetare extensiv.

Cu toate acestea multe obiecții formulate anterior au rămas în continuare. Se puneau probleme foarte complicate, ca, de exemplu:

— se va transforma industria de prelucrare a țițeiului într-o industrie producătoare de hrană ?

— dacă unele produse petroliere sînt cancerigene, drojdia obținută nu va conține produse cancerigene ?

— nu sînt procesele microbiene prea lente pentru realizarea biomasei pe scară industrială ?

— costul biomasei va fi competitiv cu alte proteine furajere naturale ?

Primele cercetări cu privire la asimilarea hidrocarburilor de către microorganisme au fost publicate de Tausson în anul 1928, iar primele lucrări în care se întrevede posibilă obținerea unei biomase din țiței sau gaze naturale au apărut în anul 1954. În anul 1951 s-au efectuat primele cercetări, folosind parafine sintetice în locul fracțiunilor petroliere, iar în 1955 W. Hoeburger a ajuns la concluzia netă că acest procedeu nu este industrializabil datorită consumului mare de oxigen în fermentație și a imposibilității separării biomasei de hidrocarburile nemetabolizate. În 1961, R. L. Raymond a publicat cercetările sale axate pe dezvoltarea unei culturi de drojdie pe suport de *n*-parafine pentru obținerea de lipide, trăgînd concluzia că separarea biomasei este foarte dificilă.

În momentul cînd au început cercetările la Lavera, nu s-a pus problema deparafinării motorinei, ci numai aceea a obținerii unei biomase ieftine din parafine.

Autorii procedeului de obținerea proteinelor din *n*-parafine afirmă că acesta este mai mult o inovație decît o invenție întrucît cercetările efectuate pe scară de laborator între anii 1960 și 1962 au fost axate pe adaptarea tehnicilor de fermentație uzuale la hidrocarburi. Apoi s-a trecut la elaborarea unui proces de fermentație continua într-o perioadă în care procedeele de fermentație continuă nu erau puse la punct nici în alte domenii.

În ceea ce privește separarea parafinelor, inițial s-a folosit procedeul cu aduct de uree care separă în principal *n*-parafinele, dar și izoparafine, naftene și urme de hidrocarburi aromatice. Ca microorganism s-au cercetat drojdii din specia Candida, precum și unele bacterii. Inițial s-a crezut că este mai ușoară obținerea de biomasă din bacterii decît din drojdii, dar ulterior s-a constatat că mărimea celulelor drojdiei permite o separare centrifugală a biomasei, separare ce nu este posibilă în cazul bacteriilor.

Prin trecerea în fază-pilot trebuiau rezolvate următoarele probleme:

— separarea drojdiei;

— testarea biomasei din punct de vedere nutritiv și toxicologic;

— cercetări de bioinginerie pentru optimizarea procesului.

În ceea ce privește separarea centrifugală a biomasei, deși problema apărea rezolvată la fază de laborator, în fază semiindustrială, cu ajutorul separatoarelor centrifugale convenționale, devenea neeconomică ca urmare a consumului ridicat de energie electrică. Rezolvarea acestei probleme a impus adoptarea fermentatoarelor industriale.

Cercetările bioinginerești s-au axat pe proiectarea și experimentarea unui fermentator care să creeze condiții de dezvoltare cît mai avantajoase pentru microorganisme.

În fază de laborator s-au folosit ca fermentatoare vase cu agitatoare și echipate cu barbotoare prin care se introducea aerul. În faza pilot s-au experimentat în paralel două tipuri de fermentatoare unul cu turbină și altul în care omogenizarea masei supusă fermentației se realiza cu ajutorul unui curent

de aer. Datorită faptului că spre deosebire de procesele de fermentaţie convenţionale în care mediul nutritiv este solubil în apă, în aceste procese mediul nutritiv fiind alcătuit din hidrocarburi nemiscibile cu apa, consumul de oxigen este mai mare de două ori şi jumătate.

Acum, după ce au trecut zece ani, autorii procedeului afirmă că cea mai aventuristă hotărîre a fost luată în momentul în care s-a ales un fermentator cu omogenizare cu aer, brevetat de Lefrançois — Marillier, care a fost utilizat industrial la fabricarea drojdiei din hidraţi de carbon, întrucît deşi consumul de energie apărea mai redus decît la fermentatoarele cu turbină, nimeni nu ştie cum va decurge fermentaţia motorinei într-un astfel de utilaj.

Primele rezultate au fost publicate la sfîrşitul anului 1962 creînd efecte diferite în rîndul specialiştilor. Oricum, autorii afirmă că organele de conducere ale concernului au apreciat rezultatele obţinute în mai mare măsură pe urma publicaţiilor apărute decît pe baza rapoartelor interne.

O încurajare în continuarea cercetărilor a constituit-o interesul prezentat de organizaţiile FAO şi UNICEF de pe lîngă O N U.

În cursul anului 1963 a fost pus în funcţiune pilotul de la Lavera axat pe fermentarea motorinei. S-a apreciat util ca cercetările să se extindă, construindu-se în acest scop o instalaţie pilot la Grangemouth, în Anglia, axată pe fermentarea *n*-parafinelor.

În anul 1965 la Epernon, la sud de Paris, a fost creeată Societatea Internaţională de Cercetări B.P. a cărei activitate a fost axată pe cercetări fundamentale cu privire la microbiologia petrolului şi, îndeosebi, pe cercetări legate de obţinerea proteinelor.

Acţiunea nutritivă şi toxicitatea biomasei a fost cercetată de organizaţiile de specialitate CIVO (Institutul central pentru nutriţie şi cercetări alimentare) şi ILOB (Institutul de cercetări agricole şi produse biochimice) din Olanda. Aceste organizaţii au contribuit la determinarea unor condiţii de lucru care să permită obţinerea biomasei în condiţii competitive cu cele de origină animală sau vegetală.

Pentru determinarea toxicităţii biomasei obţinută din hidrocarburi s-au introdus teste foarte severe, ştiut fiind faptul că şi proteinele de natură vegetală prezintă anumite toxicităţi. Astfel făina de soia formează toxine în timpul depozitării fapt pentru care trebuie detoxificată printr-un tratament care inactivează inhibitorii tripsinei. Făina de bumbac, bogată de asemenea în proteine conţine o altă substanţă toxică, şi anume gosizolul. Şi alte biomase devin toxice în timpul depozitării. Speciile de drojdii folosite de British Petroleum s-a dovedit că nu devin toxice în timpul depozitării şi nu conţin nici iniţial substanţe toxice. Ca atare problema s-a redus la toxicitatea hidrocarburilor folosite ca mediu de cultură, hidrocarburi considerate în general ca toxice, şi unele chiar cancerigene. Această ipoteză a generat problema selecţionării fracţiunilor ce pot fi supuse fermentaţiei. Întrucît hidrocarburile poliaromatice cancerigene au un punct de fierbere de peste 500°C s-a stabilit ca limită maximă pentru motorină punctul de fierbere de 400°C, pentru a lăsa un interval de siguranţă de 100°C.

În procedeul ce foloseşte *n*-parafinele ca materie primă, calitatea acestora corespunde farmacopeei britanice, aşa încît problema toxicităţii nu se mai pune.

In cazul motorinei s-a simulat o impurificare a acesteia cu cantităţi mici de 3—4 benzopiren marcat cu tritium, constatîndu-se că după fermentaţie, benzopirenul nu se concentrează în drojdie ci rămîne în motorina nemetabolizată. După spălarea biomasei cu solvent, s-a constatat că aceasta este total lipsită de contaminant.

Produsele rezultate au fost testate cîţiva ani pe animale pentru a se vedea dacă prezintă fenomene de intoxicare. În afară de aceasta doctorul G. Grimmer din Hamburg a pus la punct o metodă analitică foarte sensibilă pentru determinarea hidrocarburilor poliaromatice din drojdii. Din analizele făcute au reieşit rezultate surprinzătoare. Astfel, în timp ce drojdia alimentară conţine 2—40 părţi la miliard 3—4 benzopiren, conţinutul în benzopiren a celor două biomase realizate de către British Petroleum variază între 0,6 şi 2,6 părţi la miliard. Prin această metodă s-a determinat conţinutul în benzopiren al alimentelor uzuale constatîndu-se că el depăşeşte, în general, 1 parte la miliard şi că atinge în unele cazuri 50—60 părţi la miliard.

Un fenomen surprinzător a fost descoperit în timpul testării celor două biomase pe animale de laborator. Astfel, pe şoareci s-a constatat că viteza de creştere este influenţată de modificări în procesul tehnologic de obţinerea drojdiei sau de variaţia vreunui parametru în procesul de fermentaţie, recuperare sau extracţie.

Elucidarea acestui fenomen a implicat un volum intens de cercetări. Efectuîndu-se fermentaţia cu aceleaşi drojdii pe medii de cultură alcătuite din hidraţi de carbon, s-a constatat că fenomenele se reproduc, şi că valoarea nutritivă a biomasei rezultate variază în funcţie de alţi factori şi nu de natura substratului de carbon. Valoarea nutritivă este însă influenţată de existenţa unor microelemente în mediul de cultură şi de măsura în care în funcţie de condiţiile de lucru se regăsesc într-o măsură diferită în biomasă. Această libertate a permis după un număr mare de fermentaţii repetate cu adaosuri de microelemente în cantităţi diferite şi cu condiţii de lucru diferite să se sporească valoarea nutritivă a drojdiei obţinute. Experienţele făcute au permis să se concludă că fără a se minimaliza rolul analizelor chimice, testele biologice rămîn cele mai concludente în determinarea valorii nutritive a unor drojdii. Pe baza unui astfel de test, însoţit şi de testele de toxicitate s-a ajuns la concluzia că biomasa realizată din hidrocarburi poate înlocui complet făina de soia sau făina de peşte din hrana animalelor, valoarea nutritivă a drojdiei fiind cel puţin egală cu cea a produselor naturale susmenţionate. În experienţele pe loturi mari de animale mari s-a constatat că biomasa produsă este foarte indicată în hrana porcilor şi a vitelor şi este complet lipsită de toxicitate.

Autorizarea vînzării şi folosirii biomasei obţinute din hidrocarburi la hrana animalelor a fost autorizată în Franţa în anul 1970. Testele stabilite coincid cu cele recomandate de grupul de specialişti al Organizaţiei Naţiunilor Unite.

În prezent se desfăşoară ample cercetări pentru transformarea biomasei în alţi derivaţi ce pot fi utilizaţi în nutriţia umană ca acitolizate, hidrolizate sau alte produse ale cărui conţinut în proteine să crească pînă la 95% şi la care structura proteinelor să fie similară cu cea a cărnii.

Rezultatele obţinute pînă în prezent duc la concluzia ca noile produse proteice sînt mult mai scumpe decît biomasa uscată şi purificată. Cu toate acestea experţii apreciază ca posibile obţinerea unor proteine comestibile pentru uz uman care să fie mai ieftine decît proteinele naturale.

Desigur că problema obţinerii de proteine pe cale artificială pentru a acoperi actualul dificit al omenirii este departe de a fi pe deplin rezolvată. Pentru moment procesele biologice sînt deosebit de interesante pentru rezolvarea acestei probleme, şi petrolul şi gazele naturale constituie o bază de materii prime importante. Nu este însă deloc exclus, ca sinteza proteinelor din molecule anorganice să se realizeze într-un viitor nu prea îndepărtat cu ajutorul catalizei enzimatice, şi poate într-un viitor şi mai îndepărtat prin fotosinteză folosind, ca sursă de energie, energia solara.

* * *

În India la Tuticorin în Statul Tamil Nadu, se construieşte un mare complex chimic pentru fabricarea îngrăşămintelor, investiţiile fiind evaluate la 39 mil. lire sterline.

Fabricile de uree, cea mai mare de acest fel, cu o capacitate de 1 600 t/zi, cea de acid sulfuric, acid fosforic şi fosfat diamoniacal, vor fi construite cu asistenţa tehnică a două firme japoneze Toyo Eng. şi Hitachi Shipbuilding.

Pentru construirea fabricii de amoniac de 1 100 t/zi, a fost semnat separat un contract în valoare de 7,74 mil. lire sterline, cu firma Power-Gas.

Darea în funcţiune va avea loc în 1974.

★

Cel mai mare proiect privind construirea în Anglia la Ipswich a unei uzine pentru desalinarea apei de mare a fost abandonat. Aceasta din cauza unor dificultăţi de ordin tehnic şi financiar constatate în timpul exploatării instalaţiei experimentale construite

la Bucklesham, estuarul Deben.

★

În Japonia la Osaka, a intrat în producţie o fabrică de metanol cu o capacitate zilnică de 1 000 t, alături de una de amoniac de aceeaşi capacitate.
Instalaţia aplică procedeul ICI de presiune joasă şi a fost realizată în colaborare cu Societatea Kellogg care a asigurat şi ingineria de bază.

★

La Penzburg, R.F.G. s-a construit o fabrică pentru producerea substanţelor biochimice cu utilizări multiple ca de exemplu: în medicină, industrie, zoologie şi sectorul alimentar. Investiţiile s-au ridicat la 35 mil. D.M.

★

În Japonia, la Mizushima, Societatea Geon Isoprene Co. a dat în funcţiune o instalaţie ce va produce anual 45 000 t izopren monomer şi alta în care se vor fabrica 25 000 t polimer. Nu au fost publicate date în legătură cu procedeul aplicat şi valoarea investiţiilor.

★

În India, lîngă New Delhi, la Ferdidabad este în construcţie cea mai mare fabrică din lume de gamma globulină şi albuminã.
Aceasta se realizează cu ajutorul tehnic al firmelor specializate din Bulgaria, care asigură proiectarea, echipamentul şi punerea în funcţiune.
Probele tehnice urmează să înceapă cît de curînd.

★

În India, la Cochin, Statul Kerala, a intrat în funcţiune o fabrică de acid formic cu o capacitate anuală de 1 000 t. Concomitent vor rezulta şi 1 500 t sulfat de sodiu produs secundar.
Investiţiile s-au ridicat la 5,5 mil. rupii.
La realizarea acesteia a colaborat firma west-germană Karl Fischer.

★

În Peru, în apropierea rafinăriei de la Tabara, a început în luna decembrie 1971 construcţia unei fabrici de uree cu o capacitate zilnică de 510 t. Aceasta va costa 47 mil. dolari şi va fi finanţată de guvernul japonez.
Proiectarea, construcţia şi punerea în funcţiune este asigurată de firma Toyo Engineering.
Darea în producţie va avea loc în 1974.

★

Producţia de acid fosforic de cale umedă a Japoniei a crescut puţin în perioada 1970—1971, de la 556 000 t P_2O_5 la 566 000 t P_2O_5, ajungîndu-se la un echilibru între producţie şi consum. Pentru aceasta s-au prelucrat circa 1,68 mil. t rocă fosfatică importată în principal din S.U.A. şi Maroc.
În tabela ce urmează se prezintă producţia de acid fosforic (mii tone P_2O_5) în anii 1970 şi 1971 precum şi consumul pe produsele mai principale.

	1970	1971
Producţia	556	556
Stocul	10	14
Consumul	558	562
UTILIZĂRI:		
Pentru îngrăşăminte	444	421
fosfaţi de amoniu	171	175
îngrăşăminte compuse	227	203
superfosfat triplu	20	18
fosfat tricalcic	18	20
Pentru industrie	114	141
tripolifosfat de sodiu	95	122
produse pentru hrana animalelor	19	19

★

În Italia, la Monte St. Angela, Societatea Chimică Dauna construieşte o fabrică de caprolactamă cu o capacitate anuală de 80 000 t, care urmează să producă în acest an.
Concomitent vor rezulta şi 360 000 t sulfat de amoniu produs secundar.

★

În Spania, la Puertollano, este în curs de montare o fabrică pentru producerea acrilonitrilului cu o capacitate anuală de 40 000 t cu posibilităţi de extindere la 60 000 t.
Darea în producţie este prevăzută pentru prima parte a anului 1973.

★

De curînd a fost dată în funcţiune fără greutăţi, fabrica de filme poliesterice de la Hopewell Statul Virginia-SUA, comercializate sub denumirea de Melinex.
Investiţiile s-au ridicat la 50 mil. dolari.
Capacitatea instalaţiei este de 22 000 t/an.
Instalaţii similare sînt în funcţiune la Rozenburg (7 000 t/an) şi Dumfries (16 000 t/an).

★

În Suedia, la Stenungsund, a intrat în funcţiune fabrica de polietilenă de densitate mare cu o capacitate anuală de 30 000 t. Investiţiile au început în prima jumătate a anului 1971 şi s-au realizat de către firma engleză John Bown Ltd., care a proiectat şi montat instalaţia.
Aceasta este prima de acest fel din Europa care aplică un nou procedeu pus la punct de Union Carbide. Suedia este ţara cu cel mai mare consum de polietilenă pe cap de locuitor.

★

În Mexic, la Coatzacoalcos, a intrat în funcţiune instalaţia de purificare cu solvenţi a 100 000 t/an acid fosforic de cale umedă, după procedeul Israel Mining Industries. Acidul astfel obţinut este folosit parţial la fabricarea tripolifosfatului de sodiu în două fabrici cu o capacitate anuală fiecare de 30 000 t (15 000 t P_2O_5). Restul de acid se utilizează la fabricarea îngrăşămintelor lichide de tipul 10—34—0.

★

O nouă fabrică de acid fosforic de cale umedă este în construcţie în Spania în cadrul complexului de la Huelva.
Uzina cu o capacitate anuală de 100 000 t P_2O_5 va costa 250 mil. franci belgieni.
Investiţiile se realizează de societatea franceză Speichim în colaborare cu Coppee-Rust şi vor dura 18 luni.
Uzina va lucra după procedeul Prayon.
Acidul fosforic produs, folosind fosfaţi de Maroc, se utilizează la fabricarea a 165000 t/an fosfat monoamoniacal (MAP).
Aceasta este cea de a doua uzină construită aici pentru societatea Fosforico Espanol.
Una identică a fost dată în producţie în 1969.

★

În Statele Unite la Deer Park, Tex. a intrat în funcţiune o instalaţie mare de clorură de vinil cu o capacitate zilnică de 1 000 t.
Construcţia instalaţiei a durat numai 12 luni.

★

În Republica Federală a Germaniei lîngă Hamburg la Bad Oldesloc se construieşte în colaborare cu firma engleză Glaxo Group, un complex chimico-farmaceutic, care costă 2 mil. dolari. Aici se vor produce medicamente puse la punct şi lansate pe piaţă de această firmă.
Darea în funcţiune va avea loc în septembrie 1972.

★

În India la Cochin, Fertilizers Chemicals Travancou va construi un mare combinat de îngrăşăminte cu o capacitate anuală de 485 000t fizice, de diferite tipuri. De asemenea aici se vor mai produce 324 000 t acid sulfuric, 115 000 t P_2O_5 şi 7 500 t criolită. Ingineria proceselor şi Know-how-ul vor fi asigurate de Wellman-Power Gas.

★

În S.U.A. lîngă Covington, a început în acest an montarea unei instalaţii pentru producerea răşinilor poliesterice necesare fabricării maselor plastice armate cu fibre de sticlă.
Capacitatea proiectată este de circa 55 000 t/an.
Investiţiile sînt apreciate la 2 mil. dolari şi urmează să fie gata în 1973.

★

La Neville Island — SUA a intrat în funcţiune o fabrică pentru producerea plastifianţilor cu o capacitate anuală de circa 28 000 t. Alături de plastifianţi pe bază de ftalaţi, se vor mai produce aici ftalaţi speciali, adipaţi, maleaţi, trimetilitaţi, fumaraţi, sebacaţi.

★

În Mexic în cadrul complexului de la Puelba a intrat în producţie fabrica de răşini poliesterice, utilizate la realizarea echipamentului din poliesteri armaţi cu fibre de sticlă.
Instalaţia a fost realizată cu ajutorul tehnic al firmei Atlas Chem. Ind.

★

Societatea Japoneză Kuraray Co. din Osaka a pus la

punct un procedeu nou de fabricare directă a propilen glicolului din propilenă şi oxigen în mediu de acid acetic, folosind drept catalizator azotatul de paladiu. Acesta poate fi adaptat şi la fabricarea etilen şi butilen glicolului.
Licenţa a fost cumpărată de Societatea americană PPG care urmează să aplice această metodă în două fabrici ce le va construi în următorii ani.

★

În Republica Federală a Germaniei a intrat în funcţiune un pilot productiv pentru obţinerea acizilor organici fluoruraţi şi a derivaţilor acestora, după o metodă pusă la punct de BASF.
Produsele obţinute aici vor înlocui produsele similare importate din SUA a căror valoare se ridică la 3 mil. D.M.
Acizii organici perfluoruraţi se utilizează în fabricarea substanţelor hidrofobe.
Nu s-a specificat care sînt aceşti acizi; se ştie însă sigur că unul dintre acestea este acidul perfluorooctanoic.

★

Pentru a reduce poluarea mediului înconjurător cu gaze sulfuroase, fabrica de acid sulfuric de lîngă Amsterdam şi-a modificat tehnologia în sensul că a mai fost completată cu încă o treaptă de conversie.
În felul acesta emisia de gaze sulfuroase s-a redus cu trei sferturi faţă de anul 1967. Aceste completări necesită investiţii ce se ridică la 4 mil. D.Fl. şi urmează a fi gata în 1973.

★

Instalaţia de anhidridă ftalică de la Chicago cu o capacitate anuală de 9 000 t, a fost transformată pentru a putea produce isoftalonitril. Aceasta va fi prima fabrică din SUA care aplică procedeul de amoxidare a aromatelor în strat fluidizat. Isoftalonitrilul se va utiliza în principal ca intermediar la fabricarea produselor necesare agriculturii.
Darea în funcţiune va avea loc la jumătatea acestui an.

★

În Statele Unite, Societatea TVA va închide la sfîrşitul lunii martie 1972, două cuptoare electrice pentru fabricarea fosforului. Capacitatea ambelor cuptoare este de 17 500 t P_2O_5/an. Aceasta se datoreşte cererii mereu mai mici de îngrăşăminte lichide, în timp ce industria dezvoltă fabricarea îngrăşămintelor fluide şi a polifosfaţilor direct din acid fosforic de cale umedă al cărui preţ este avantajos.

★

În Republica Federală a Germaniei la Höchst am Main a început să producă în luna ianuarie o instalaţie de electroliză cu o capacitate anuală de 167 000 t clor. Proiectarea şi construcţia s-a realizat în 18 luni, constructorul fiind Societatea Uhde.
Fabrica are 52 celule, fiecare cu o suprafaţă a electrodului de 30 m^2 şi un randament de curent de 10 KA. Proiectarea instalaţiei a avut în vedere reducerea pierderilor de mercur şi a poluării.
Clorul rezultat va fi folosit la clorurarea metanului, în timp ce hidroxidul de sodiu nu are desfacerea asigurată în întregime.

★

La Slovnaft-Bratislava în cadrul rafinăriei şi combinatului petrochimic, se va construi o fabrică pentru producerea a 160 000 t/an etilenă.
Investiţiile se realizează de către Societăţile Toyo Engineering şi Lummus care au mai construit asemenea fabrici, şi anume una în U.R.S.S. de 450 000 t/an şi alta în Algeria de 130 000 t/an. Darea în producţie va avea loc în 1974. Etilena va fi utilizată la fabricarea, în cadrul aceluiaşi complex, a polietilenei de densitate joasă într-o instalaţie de 40 000 t/an, a etilenglicolului în cantitate de 40 000 t/an şi a 5 000 t/an oxid de etilenă.

★

Societatea japoneză Sumitamo a pus la punct un sistem de recuperare a sulfului adăugat ca inhibitor de polimerizare în procesul de fabricare al stirenului monomer.
În acest fel pot fi recuperate din reziduurile fabricii aproximativ 80% din sulf. Procedeul este aplicat industrial într-o fabrică din cadrul Complexului de la Chiba, ce aparţine acestei societăţi.

◇ ◇ ◇ RECENZIE ◇ ◇ ◇

ERDEY GRÚZ, T.; (Kinetics of electrode processes) **Cinetica proceselor de electrod,** Akademiai Kiado, Budapest, 1972, 482 p., 112 fig. format 230 × 150 mm
Cartea eminentului om de ştiinţă reprezintă o monografie care are la bază o bogată bibliografie şi o îndelungată activitate de cercetare a autorului. Publicaţiile prof. Erdey-Grúz în acest domeniu se întind peste patru decenii, desprinzîndu-se de aici faptul că a participat la evoluţia concepţiilor moderne asupra proceselor de electrod. Literatura citată fiind de dată foarte recentă confirmă că autorul a urmărit nu numai o punere în temă a celor interesaţi ci şi prezentarea celor mai noi date comunicate de cercetătorii de specialitate.
Pentru a fi accesibil materialul expus şi chimiştilor ori inginerilor nespecialişti în electrochimie, dar interesaţi în cunoaşterea proceselor de electrod, sînt expuse într-un capitol special noţiunile fundamentale necesare pentru înţelegerea acestor procese. Pornind de la rezultate experimentale şi concepţii de bază se face o introducere în teoria stratului dublu electrochimic, după care sînt prezentate principiile de bază ale cineticii proceselor de electrod. Dezvoltînd aspectele teoretice, autorul subliniază rolul supratensiunii în procesele de electrod, dependenţa vitezei de transfer de temperatură, concentraţie etc., precum şi mecanisme în cazul reacţiilor consecutive pe electrod.
Autorul se ocupă în mod special de cinetica proceselor în cazul electrodului de hidrogen şi a electrodului de oxigen. Sînt dezbătute diferite teorii asupra cineticii proceselor de electrod respective, mecanismele de reacţie, dependenţa supratensiunii de densitatea de curent, concentraţie, presiune, efectul metalului din care este făcut electrodul etc. Cinetica depunerii catodice a metalelor şi a dizolvării electrolitice reprezintă un alt domeniu de care se ocupă cartea, insistîndu-se asupra concepţiilor moderne despre depunerea metalelor pe electrozi de altă natură (decît metalul din soluţie). Evident că proceselor de cristalizare în cursul electrodepunerii, cît şi teoriilor de creştere a cristalelor li se acordă un spaţiu mare, dezvoltîndu-se cele mai noi contribuţii în acest domeniu la care Erdey-Grúz are un aport deosebit prin numeroase cercetări.
Procesele de electrod care au loc în săruri topite sînt de asemenea abordate, insistîndu-se atît asupra aspectelor teoretice generale, cît şi asupra proceselor ce au loc în condiţiile unor metode cu aplicaţii tehnologice, ca depunerea metalelor alcaline sau a aluminiului, ori degajarea oxigenului la electroliza sărurilor topite.
După o introducere în teoria semiconductoarelor sînt expuse procesele de electrod pe semiconductoare ale căror mecanisme depinde de structura lor electronică.
Deşi în carte nu sînt expuse procesele de electrod în cazul oxidărilor ori reducerilor substanţelor organice, al electrozilor poroşi ori al electrozilor în picătură, aspecte ale coroziunii sau pasivizării, lucrarea este de un deosebit interes pentru aprofundarea proceselor electrochimice.

● ● ● ●

DOCUMENTARE • DOCUMENTARE

CHIMIE FIZICĂ. CINETICĂ. CATALIZĂ

Influenţa modificărilor structurale ale apei asupra solubilităţii unor săruri greu solubile la diferite temperaturi. S-au calculat, pentru intervalul temperaturilor cuprinse între 0 şi 100°C, entalpiile, entropiile şi valorile produsului de solubilitate pentru următoarele săruri greu solubile: AgCl; AgBr; AgJ; Ag_2S; TlCl; TlBr; TlJ; CuCl; CuBr; CuJ; $PbCl_2$; $PbBr_2$; PbJ_2; CaF_2; BaF_2. Pe baza datelor obţinute s-au tras concluzii asupra influenţei exercitate de forma structurală a apei şi de tipul de hidratare al ionilor sării respective, asupra solubilităţii acesteia la diferite temperaturi.

Abrasimov, V. K, Kuzmin, D. P. şi Krestov, G. A., Izv. Vissih. Ucebn. Zavaden. Him. i Him. Tehn., **14**, nr. 12, 1972, p. 1 795–1 797.

Reacţiile şi compoziţia vaporilor în sistemul AS-I. Prin metoda statică, folosind un manometru cu membrană de cuarţ, s-a determinat presiunea totală a vaporilor în sistemul As-I, în intervalul de temperaturi 100—880°C. S-a stabilit că între 200 şi 300°C condensatul AsI_1-As_S se evaporă fără modificarea compoziţiei moleculare. S-au determinat compoziţiile vaporilor şi variaţiile constantei de echilibru a reacţiei $2AsJ_{3g} + As_S = 3AsJ_{2g}$ în funcţie de temperatură în intervalul 300—360°C şi s-au calculat variaţiile entalpiei şi entropiei pentru această reacţie. S-au determinat de asemenea compoziţiile vaporilor, variaţiile constantei de echilibru în funcţie de temperatură, entalpiile şi entropiile, pentru reacţia $2\ AsJ_{2g} = 2AsJ_g + J_{2g}$, în intervalul 530 — 880°C.

Gadjiev, S. M., Bahîşov, R. G., Suleimanov, D. M. şi Kuliev, A. A., Neorgan. Materiali, **8**, nr. 1, ian. 1972, p. 62–66.

Termodinamica adsorbţiei vaporilor de apă pe zeoliţi. Cercetările experimentale privind adsorbţia în sistemul zeoliţi-vapori de apă sînt insuficiente în special în domeniul gradelor scăzute de saturare a zeoliţilor cu apa adsorbită.

Cu ajutorul metodei de torsiune-efuziune s-a studiat echilibrul adsorbţiei în sistemul zeolit-Na A-I şi Na A-II-apă în intervalul de presiune $10^{-4} \div 10^{-2}$ torr, temperatură 3—80°C şi saturare de 5—25%.

Se dau izosterele şi izotermele de adsorbţie pe zeolit Na A-II la 25—100°C, valorile fiind obţinute cu ajutorul metodelor gravimetrice şi de efuziune, precum şi variaţia entropiei diferenţiale molare de adsorbţie pe acelaşi zeolit.

Pe baza măsurătorilor efectuate s-au calculat funcţiile termodinamice care caracterizează echilibrul adsorbţiei (energie liberă, entropie, entalpie).

Murdmaa, K. O. şi Serpinskii, V. V., Izv. Akad. Nauk, Ser. Him, nr. 2, febr. 1972, p. 465–468.

Cinetica reacţiei borului cu triclorura de bor. La temperaturi de 700—900°C are loc următoarea reacţie între bor şi triclorura de bor:

$$2\ B_S + BCl_{3g} \rightleftarrows BCl_g$$

Pe reacţia arătată se bazează două brevete: de purificare a borului de fier şi carbon; de acoperire cu bor a obiectelor metalice şi nemetalice. Viteza de reacţie a procesului, în intervalul de temperaturi de 700—900°C, este dată de ecuaţia:

$$V = 1{,}36 \cdot 10^9 \cdot e^{-52{,}060/RT}\ BCl_3$$

Krenev, V. A. şi Evdokimov, V. I., J. Neorg. Him., **17**, nr. 2, febr. 1972, p. 327–330.

Metodă cromatografică de studiere a adsorbţiei în timpul reacţiei catalitice. S-a studiat teoretic mersul reacţiei de ordinul întîi în condiţii cromatografice. Din ecuaţiile obţinute se pot calcula constantele de viteză ale reacţiei şi constantele vitezelor de adsorbţie şi desorbţie a produselor iniţiale şi ale celor de reacţie în cazul în care s-au determinat experimental: gradul de transformare α, timpul de ieşire t şi dispersia σ^2. În lucrare se propune o metodă simplă de determinare a acelor mărimi şi se descrie metodica de desfăşurare a experienţelor, într-o instalaţie model.

După descrierea experienţelor model care au confirmat posibilitatea calculării timpului de retenţie şi dispersiei concentraţiei s-a verificat metoda în cazul reacţiei de cracare a cumenului pe catalizator de silicat de aluminiu. Se prezintă în acest caz cromatograma obţinută imediat după reactor, caracteristicile vîrfurilor cumenului la 270°C funcţie de viteza lineară, calculul constantelor de viteză după vîrfurile (270—400°C) cumenului, dependenţa timpului de retenţie a cumenului de inversul vitezei liniare.

Berman, A. D., Ianovskii, M. I, şi Frank, I. A., Kinetika i Kataliz, **13**, nr. 1, ian. 1972, p. 159–166.

Mecanismul electronic de acţiune a promotorilor alcalini în sinteza catalitică a amoniacului. Pe baza unor modele simple de influenţă reciprocă, s-au studiat cîteva variante concrete a mecanismului posibil—electronic, de promotare a catalizatorilor de sinteză a amoniacului cu adaosuri alcaline.

S-a studiat mecanismul influenţei particulelor metalelor alcaline adsorbite, încărcate pozitiv, asupra entalpiei de formare ($\Delta H^{\neq}$) a complexului activ electronegativ la adsorbţia azotului pe suprafaţa fierului.

Pe baza modelului influenţei reciproce (condensator plan, interacţiunea dipol-dipol şi a norului electronic de suprafaţă) s-au stabilit raporturile între modificarea lucrului mecanic de separare a electronului catalizatorului şi modificarea $\Delta H^{\neq} - \Delta\ (\Delta H^{\neq})$. Recalcularea valorilor lui $\Delta\ (\Delta H^{\neq})$ funcţie de modificarea activităţii catalitice specifice (K_{sp}) a permis compararea ecuaţiei care reprezintă interacţiunea dipol-dipol şi interacţiunea în norul electronic de suprafaţa. S-a găsit că gradul de transfer de sarcină la complexul activat este mult mai mic decît unitatea.

Rudniţkii, L. A. şi Berengarten, M. G., Kinetika i Kataliz, **13**, nr. 1, ian. 1972, p. 115–123.

Influenţa promotorilor metalici în procesele de reducere a oxizilor solizi. In lucrare se prezintă unul din tipurile de reacţii topochimice eterogeno-catalitice — reducerea oxizilor solizi cu un reducător gazos (în general, hidrogen molecular) în prezenţă de cantităţi mici de promotori (Pt, Pb, Os, Ag, Sn, Sb etc.)

Se dă modul de preparare a catalizatorilor şi starea lor fizică. Sînt sistematizate datele privind acţiunea catalitică a cantităţilor mici de promotori metalici asupra reducerii oxizilor de vanadiu, wolfram, molibden, fier, cupru şi se formulează legile generale şi mecanismul acţiunii acestor promotori în procesele menţionate. Pentru interpretarea relaţiilor obţinute, se propune un mecanism de reducere chimico-electronică. Sînt arătate posibilităţile de utilizare practică a acestor reacţii.

Articolul are 34 referinţe bibliografice.

Ilicenko, I. I., Usp. Him. **41**, nr. 1, ian. 1972, p. 84–95.

INGINERIE CHIMICĂ

Cercetarea variaţiei intensităţii procesului de recristalizare în funcţie de cantitatea de suspensie şi de concentraţia fazei solide la fierbere. S-a studiat experimental desfăşurarea procesului de recristalizare în condiţii izohidre, stabilindu-se că intensitatea procesului de recristalizare este invers proporţională cu creşterea cantităţii de suspensie şi practic este independentă de concentraţia fazei solide în sistem. Se propune schema unui mecanism a procesului de recristalizare, în funcţie de variaţiile dimensiunilor particulelor fazei disperse şi a vitezei lor de creştere şi de redizolvare, dependente, la rîndul lor, de temperatură şi de concentraţia mediului de dispersie.

Bajal, I. G., Gulîi, I. S., Kurilenko, O. D. şi Sirokih, E. N., Ucr. Him. J., **38**, nr. 1, ian. 1972, p. 43–46.

Studiul proceselor de transfer de masă în reactoarele cu stropire. Diferitele etape distincte ale proceselor care au loc în decursul transferului de masă în reactoarele cu stropire sînt clasificate în felul următor: transferul de masă în faza gazoasă; transferul de masă în pelicula de lichid, aflată pe suprafața exterioară a granulelor de catalizator; transferul de masă în meniscurile de lichid formate în regiunea de contact între particulele învecinate din stratul de catalizator; transportul de masă, bazat pe difuziune, între componentele care reacționează în interiorul porilor catalizatorului. Se discută aspectele legate de creșterea eficienței de funcționare a reactoarelor în funcție de gradul de utilizare al catalizatorului și de întregul regim tehnologic.

Hanika, J., Sporka, K. și Ruzicka, V., Chem. Prům., **22**, (47) nr. 1, ian. 1972, p. 1–5.

Transferul de căldură de la o sferă la un curent de aer la numere Reynolds subcritice. A fost efectuată o analiză teoretică cu privire la transferul de căldură prin stratul laminar de separare a unei sfere de un curent de aer. S-a stabilit că pentru domeniul numărului lui Reynolds 10^3—10^5, acest strat laminar separă suprafața la un unghi de circa 90° de la punctul frontal de stagnare. Pe baza analizelor rezultatelor experimentale ale diferitor cercetători asupra coeficientului local de transfer de căldură de pe o sferă, în domeniul indicat al numerelor lui Reynolds, s-a sugerat următoarea corelație între numărul lui Nusselt pentru întreaga sferă și numărul lui Reynolds.

$$Nu = 0{,}42\ Re^{0{,}5} + 0{,}0035\ Re^{0{,}92}$$

Se face o comparație între rezultatele experimentale stabilite de diferiți cercetători cu privire la transferul de căldură de pe o sferă.

Eastop, T. D. și Smith, C., Trans. Instn. Chem. Engrs., **50**, nr. 1, ian. 1972, p. 26–31.

Comportarea dinamică a unui schimbător de căldură cu fascicul tubular. Se propune un model matematic pentru un schimbător de căldură cu fascicul tubular divizat în două celule dimensionale, model care ține seamă de fluxul real al fluidului din mantaua schimbătorului. Sînt date soluții numerice pentru funcțiile sinusoidale, cum și expresii pentru distribuția vitezelor în schimbător.
Datele obținute sînt discutate comparativ cu datele cunoscute în literatură.

Brambilla, A. și Nardini, G., Ing. Chim., Ital., **8**, nr. 1, ian. 1972, p. 8–13.

Proiectarea unor instalații de reformare a hidrocarburilor. Reformarea petrolului la presiune este un proces bine cunoscut pentru producția de gaze de sinteză, hidrogen și gaze de oraș. Din experiențe fundamentale efectuate în ultimii ani se conclude că există trei etape majore în reformarea cu vapori de apă a parafinelor:
— Cracarea catalitică și dehidrogenarea și, la temperaturi ridicate, cracarea termică, ducînd în special la olefine cu masă moleculară scăzută, metan și puțin hidrogen.
— Reacția acestor intermediari primari cu vaporii de apă, cu producere de hidrogen și oxizi de carbon.
— Echilibrul final între $CH_4 + CO$, CO_2 și H_2:

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 \qquad (1)$$

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \qquad (2)$$

Experiențele pe stații semi-industriale au arătat că compoziția gazului rezultat la reformarea petrolului poate fi prevăzută cu siguranță în cazul oricărui catalizator sau oricărei combinații de catalizatori.

Brichger, G. W., Chem., Process. Ing., **53**, ian. 1972, p. 38–41.

Coalescența perechilor de bule în soluții de electroliți. În continuarea lucrărilor cu privire la stabilirea unui model pentru procesul de coalescență între două bule de gaz într-un amestec de lichide, sînt prezentate date experimentale care să vină în sprijinul teoriei propuse. Întrucît una din cele mai importante limitări a teoriei este neglijarea influenței transferului de masă între faze, majoritatea datelor se referă la soluții apoase ale unor electroliți nevolatili, la care modelul poate fi aplicat.
Rezultatele obținute sînt în bună concordanță cu prevederile teoriei propuse.

Nicodemi, L., Marrucci, G. și Acierno, D., Ing. Chim. Ital., **8**, nr. 1, ian. 1972, p. 1–7.

CHIMIE ANORGANICĂ

Chimismul hidrolizei sulfatului de titan și mecanismul de acționare a soluțiilor de germeni. Soluțiile care conțin germenii de cristalizare pentru hidroliza soluțiilor de titan au o structură eterogenă. În urma adăugării soluției de germeni în soluția de sulfați de titan are loc creșterea dimensiunilor particulelor de hidroxid de titan pînă la 2—6 nm, dimensiunile variind în funcție de regimul termic al hidrolizei. Faza dispersă are o structură eterogenă, deoarece în compoziția ei intră molecule de hidroxid de titan cu un conținut variabil de grupe hidroxil. Creșterea miceliilor în timpul hidrolizei sulfatului de titan are loc datorită formării unor legături de hidrogen între grupele oxo și hidroxi-, legate de titan.

Goroșcenko, I. G. și Likov, E. P., Ucr. Him. J., **38**, nr. 1, ian. 1972, p. 30–33.

Transformările cristaline a tripolifosfatului acid de sodiu, $Na_4HP_3O_{10} \cdot H_2O$. Cristalohidratul tripolifosfatului acid de sodiu, $Na_4HP_3O_{10} \cdot H_2O$, prin încălzire, pierde apa de cristalizare în mai multe etape succesive; numărul acestora depinde de compoziția fazei gazoase. În urma creșterii temperaturii, substanța trece întîi în stare amorfă, iar apoi cristalizează succesiv următoarele forme cristaline: $Na_4P_2O_7$; $Na_2H_2P_2P_7$; $Na_5P_3O_{10}$ — II; $Na_5P_3O_{10}$—I $Na_3P_3C_9$ și sarea lui Maddrel. Au fost determinate compozițiile chimice și fazice ale produselor solide în diferite etape ale reacției de deshidratare a $Na_4HP_3O_{10} \cdot H_2O$ în vid și în curent de vapori de apă.

Prodan, E. A., Pavlincenko, M. M. și Lesnikovici, L. A., Neorgan. Materiali, 8, nr. 1, ian. 1972, p. 106–110.

Sinteza și proprietățile sărurilor de aluminiu. Prin reacția, efectuată în vid, la temperaturi de 100—200°C, între oxiclorura de aluminiu, OAlCl, și SbF_5 sau BF_3, au fost sintetizate sărurile (necunoscute pînă în prezent) ale cationului aluminil AlO^+. Au fost obținute următoarele săruri stabile: $AlOSbF_6$; $AlOSb_2F_{11}$; $AlOBF_4$. Noile săruri s-au preparat în soluții de acid fluorhidric, pe baza următoarelor reacții:

$$AlOCl + nSbF_5 + HF \rightarrow AlOSbF_6 \cdot nSbF_5 + HCl$$

$$AlOCl + BF_3 + HF \rightarrow AlOBF_4 + HCl$$

Pankratov, A. B., Skacikov, A. N., Salaeva, O. N. și Kurbatov, G. M., J. Neorg. Him., **17**, nr. 1, ian. 1972, p. 92–97.

SUBSTANȚE PURE. SEMICONDUCTOARE

Creșterea monocristalelor de germaniu aliate cu mercur. Obținerea monocristalelor de germaniu aliate cu mercur este legată de anumite dificultăți tehnologice, deoarece, datorită razei ionice mari, la temperatura de topire a germaniului, vaporii de mercur au o presiune ridicată.
Concentrația mercurului în peliculele depuse de germaniu crește proporțional cu creșterea concentrației vaporilor de mercur în sistem și atinge o valoare limită la $p = 20$ atm. Lucrînd în sistemul Ge-J.Hg, pe baza reacțiilor chimice de transport, se pot obține monocristale de germaniu cu un conținut de mercur de $8 \cdot 10^{15}$ cm^{-3}. Transportul germaniului în sistemul Ge—J-Hg se realizează atît prin curenți de difuziune cît și prin curenți de convecție.

Indin, S. G., Makarova, N. I. și Șigaeva, S. M. Neorgan. Materiali, **8**, nr. 1, ian. 1972, p. 30–32.

Diagrama de echilibru a sistemului As_2Se_3—Cu_2Se. S-au studiat reacțiile dintre As_2Se_3 și Cu_2Se în întregul interval al concentrațiilor și s-a construit diagrama de echilibru a sistemului As_2Se_3—Cu_2Se, care constituie o secțiune cvazibinară a sistemului ternar Cu-As-Se. A fost confirmată existența compusului $CuAsSe_2$, care se topește incongruent și există în intervalul de temperaturi 375—450°C. A fost descoperit un nou compus, Cu_3AsSe_3, care se topește incongruent la 500°C. Faza δ a acestui compus se situează în

domeniul 66,7 — 82% molare Cu_2Se. Au fost determinate unele caracteristici electrice şi optice ale fazei.

Hvorostenko, A. S., Kirilenko, V. V., Popov., B I., Dembovski, S. A., Nikitina, V. K. şi Lujnaia, N. P., Neorgan. Materiali, **8**, nr. 1, ian. 1972, p. 73—79.

METALE NEFEROASE ŞI RARE

Realizări noi la electroliza aluminiului. În ultimele decenii, creşterea anuală a producţiei de aluminiu era în medie 8—9% ceea ce corespunde la o dublare de producţie la fiecare şapte luni. Caracteristic acestei dezvoltări sînt micşorarea consumului specific de energie, cu o concomitentă îmbunătăţire a randamentului de curent, şi aplicarea unor intensităţi de curent pentru cuptoare mărite. Progresul tehnic realizat la construcţia de instalaţii de electroliză este ilustrat prin construcţia şi funcţionarea unor unităţi de producţie din ce în ce mai mari. Intensităţile de curent folosite pentru cuptoare se găsesc în domeniul 100, 150 kA, depăşind în parte şi 200 kA. La funcţionarea acestor cuptoare prezintă importanţă alegerea densităţii de curent anodic şi luarea în considerare a influenţelor cîmpului magnetic.
În instalaţiile noi de electroliză, multe lucrări de rutină sînt mecanizate. De asemenea, la lucrările de servire a cuptoarelor, s-a trecut de la mecanizare la automatizare. Astfel, manipulatorul de cuptor Alusuisse efectuează operaţiile de lucru după program pentru creşterea economicităţii electrolizei aluminiului. Se prevede şi introducerea unui computer.
Fattorini, G., Chem. Ing. Tech., **44**, nr. 4, febr. 1972, p. 145—147.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Unele probleme legate de industria bioxidului de titan. Se prezintă situaţia mondială a producţiei şi a consumului bioxidului de titan şi o analiză conjuncturală a pieţii mondiale în domeniul acestui pigment. Se arată tendinţele tehnologice actuale în fabricarea TiO_2. În prezent, pe plan mondial, 80% din producţia de TiO_2 se realizează prin procedeul sulfuric şi numai 20% prin procedeul de clorurare. În domeniul materiilor prime, în ultimii ani se constată o serie de dificultăţi importante în aprovizionarea cu rutil, materia primă superioară pentru obţinerea TiO_2.
Bartolewski, W., Chemix, **24**, nr. 11—12, nov.-dec. 1972, p. 414—422.

Conversia hidrogenului sulfurat pe catalizator de paladiu. Catalizatorii de paladiu pot fi folosiţi cu succes la purificarea aerului de diferite impurităţi.
Se studiază conversia hidrogenului sulfurat din aer pe un catalizator industrial pe bază de oxid de aluminiu activ pe care s-a depus paladiu în proporţie de 2% greutate.
Experienţele s-au efectuat la viteze volumare ale curentului de gaz de 3 000—12 000 h^{-1} la concentraţii iniţiale ale H_2S de 0,085—0,88 mg/l şi temperaturi de 130—250°C.
Se dau dependenţele gradului de transformare a hidrogenului sulfurat: de timp la 190°C, viteză volumară 12.000 h^{-1} şi diferite concentraţii iniţiale de H_2S; de cantitatea de H_2S introdusă la 190°C şi cu viteză volumară de 12 000 h^{-1}, cu o viteză volumară de 6 000 h^{-1}, la diferite temperaturi, precum şi la 170°C cu diferite viteze volumare.
S-a studiat de asemenea dependenţa timpului de transformare 100% a H_2S de concentraţia sa iniţială în gaze şi a gradului final de transformare funcţie de temperatură.
Pe baza datelor obţinute, se trage concluzia că la temperatura de 130—250°C, la care se conduce de obicei arderea hidrocarburilor aromatice pe catalizatori de Pd, se produce otrăvirea acestuia de către compuşi de tipul H_2S. Pentru îndepărtarea acestui neajuns, procesul de oxidare a H_2S cu oxigen trebuie să se efectueze la temperaturi mai mari de 300°C, sau să se regenereze periodic catalizatorul.
Muhlenov, I. P., Gurianova, L. N. şi Dobkina, E. I., Him. Promişl, nr. 2, febr. 1972, p. 116—118.

Evaporarea politermă la temperatura de fierbere a apei de mare concentrate. Valorificarea sărurilor conţinute în apa de mare se face, în prima etapă, prin evaporare în bazine, iar în etapa următoare, prin evaporare în condiţii uzinale, deoarece în condiţii naturale evaporarea soluţiilor saline cu un conţinut mărit de $MgCl_2$ are loc extrem de lent. S-a cercetat evaporarea la fierbere, la presiune atmosferică, a unei soluţii avînd o compoziţie chimică similară cu a celei naturale, după separarea NaCl şi a bromurilor în bazine: $MgSO_4$ — 7,58%; $MgCl_2$ — 10,45%; KCl—2,23%; NaCl—9,99%. S-a stabilit că fierberea soluţiei începe la 108°C, iar primele cristale apar la 112,0°C. În intervalul de temperatură 112,0—114,0°C, cristalizează numai halitul, iar la temperaturi mai mari de 114,4°C — simultan halitul, langbeinitul ($K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$) şi kieseritul ($MgSO_4 \cdot H_2O$).
Zdanovski, A. B. şi Timoşenko, I. M. J., Neorg. Him., **17**, nr. 1, ian. 1972, p. 259—261.

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza derivaţilor acizilor carboxilici în condiţiile catalizei acide din oxid de carbon, olefine şi agenţi de acilare. 3.3. Carbonilarea olefinelor şi alcoolilor C_6—C_7 avînd structură normală, cu oxid de carbon în prezenţa compuşilor trifluorurii de bor. S-a studiat carbonilarea l-hexenei, 2-hexenei, 1-heptenei, 1-hexanolului şi 1-heptanolului cu CO în prezenţa unor complecşi ai trifluorurii de bor ($BF_3 \cdot nH_2O$, $BF_3 \cdot H_3PO_4$, $BF_3 \cdot CH_3OH$, $BF_3 \cdot 2CH_3OH$) în condiţii identice (presiunea de CO = 100 atm, temperatură 100°C, raport molar olefină/alcool: catalizator = 1 : 2).
Se arată influenţa raportului molar al componentelor din catalizator ($BF_3 \cdot nH_2O$ n = 1,5 — 3,0, $BF_3 \cdot n$ CH_3OH n = 1,2) asupra conversiei la acizi şi influenţa raportului molar olefină alcool: catalizator asupra conversiei la acizi şi esteri.
Carbonilarea olefinelor C_6—C_7 în prezenţa $BF_3 \cdot H_2O$ şi $BF_3 \cdot H_3PO_4$ duce la formarea preferenţială a acizilor α,α-dimetilalcanici şi α-metil-α-etilalcanici.
Din 1-hexenă în prezenţă $BF_3 \cdot nCH_3OH$ se formează esterii metilici ai acestor acizi, iar din alcoolii primari C_6—C_7, în prezenţa hidrurilor de BF_3, esterii alcoolului iniţial cu acizii respectivi.
Dintre complecşii utilizaţi, cei mai activi şi selectivi pentru formarea acizilor carboxilici cu atom de carbon terţiar în poziţia α sînt hidraţii BF_3.
Eiduş, I. T., Puziţkii, K. Y. şi Ian, Iun Bin, Izv. Akad. Nauk, Ser. Him., nr. 2, febr. 1972, p. 428—435.

Reacţiile amidelor acizilor ortofosforici. În ultimul deceniu, derivaţii acizilor ortofosforici prezintă un interes chimic şi biochimic major în legătură cu progresele obţinute în studierea acizilor nucleici, biosinteza albuminei, extinderea lucrărilor de bioenergetică, de structură a fosfolipidelor şi fosfoproteinelor, precum şi amidofosfaţilor. Se prezintă structura amidofosfaţilor; hidroliza şi solvoliza acestora (hidroliza amidelor acizilor fosforici, monoesterilor acizilor fosforici, diesterilor acizilor fosforici); reacţiile amidofosfaţilor cu reactanţi nucleofili şi electrofili, reacţiile de cataliză acidă intramoleculară, reacţiile derivaţilor imidazolici ai acidului fosforic. Se presupune că amidofosfaţii sînt donori de rest fosfatic în reacţiile de fosforilare a acizilor, alcoolilor, aminelor.
Se arată utilizarea amidofosfaţilor ca agenţi de fosforilare în sinteza chimică, precum şi posibilitatea ca acestea să ia parte în procesele de fosforilare biologică.
Articolul are 142 referinţe bibliografice.
Preobrajenskaia, N. N., Usp. Him. **41**, nr. 1, ian. 1972, p. 96—116.

Izomerizarea l-butenei pe zeoliţi de nichel de tip A şi X. Influenţa apei asupra activităţii catalizatorilor. S-a studiat izomerizarea 1-butenei pe catalizatori zeolitici de tipul A şi X în intervalul de temperatură 150—300°C. Activitatea catalizatorilor s-a comparat după constanta de viteză a reacţiei şi activitatea specifică.
Se arată modificarea: compoziţiei produselor de izomerizare (1-butenă *cis*- şi *trans*-2-butenă), a 1-butenei pe zeoliţi NaNi A şi NaNiX funcţie de temperatură; activităţii specifice a zeolitului NaNiA în reacţia de izomerizare la 160°C în prezenţă de cantităţi mici de apă.
Rezultatele obţinute arată că 1-butena nu se izomerizează pe zeolitul NaNiA în timp ce NaNiA catalizează izomerizarea butenei-1 cu formare în principal de *trans*-2-butenă. Pe zeoliţii de tip X izomerizarea decurge cu formarea de preferinţă a *cis*-2-butenei. Energia aparentă de izomerizare a 1-butenei pe NaNiA şi NaNiX reprezintă 15 kcal/mol iar pe NaNiX 7 kcal/mol.
Introducerea de cantităţi mici de apă duce la creşterea activităţii catalitice a tuturor zeoliţilor studiaţi cu excepţia NaNiA unde creşterea cantităţii de apă otrăveşte zeoliţii.
Griaznova, Z. V., Melnicenko., I. A. şi Baskunian, K. A.; Kinetika i Kataliz, **13**, nr. 1, ian. 1972, p. 141—144.

Sinteza 2,4-diaminostirenului şi a derivaţilor acestuia. Sinteza diaminostirenului prezintă un deosebit interes practic în vederea obţinerii unor răşini schimbătoare de ioni cu o capacitate de schimb mai mare decît a celor pe bază de monoaminostiren. A fost realizată pentru întîia oară sinteza 2,4-diaminostirenului prin deshidratarea alcoolului β-(2,4-diaminofenil) etilic sau prin reducerea 2,4-dinitrostirenului. S-au obţinut 2,4-di(acetamido) stirenul, 2,4-di(benzamido) stirenul, 2,4-di(etoxicarbonilamino) stirenul şi 2,4-di(etoxi-carbonilamino) etilbenzen.

Siniavski, V. G. şi Kornienko, R. A., Ucr. Him., J., **38**, nr. 1, ian. 1972, p. 52–55.

Sinteza, pe cale electrochimică, a unor complecşi de metale de tranziţie cu ciclooctatetraena. S-a studiat sinteza, pe cale electrochimică, a unor complecşi de metale de tranziţie cu 1,3,5,7-ciclooctatetraena. Pentru aceasta, au fost reduse amestecuri de compuşi de metale *d* şi ciclooctatetraena, folosind solvenţi aprotici, în prezenţa unei sări conductoare. S-a lucrat cu halogenuri de titan, zirconiu sau hafniu, solvenţii fiind mai ales THF şi piridină.

Independent de natura procesului anodic legat de reducere, pe cale electrochimică se poate realiza şi o sinteză dintre metalul compact al anodului şi cicloolefina — în cazul prezent, fier şi nichel — şi ciclooctatetraena. Uneori se poate lucra şi cu anozi uşor oxidabili, de exemplu aluminiu. Astfel, prin reducerea electrochimică a unui amestec de acetilacetonat de cobalt (II) şi ciclooctatetraenă în piridină, (cu clorură de litiu drept sare conductoare) s-a preparat un complex π, de ciclooctatetraenă cu cobalt.

O comparaţie a randamentului în complecşi, obţinuţi după diferite metode de reducere, arată că reducerea electrochimică echivalează în general metodele chimice cunoscute, uneori fiind chiar superioară.

Lehmkuhl, H., Janssen, E., Kintopf, S., Leuchte, W. şi Lehler, K., Chem. Ing. Tech., **44**, nr. 4, apr. 1972, p. 170–173.

Electroliza unor compuşi heterociclici. Sînt discutate posibilităţile de aplicare a electrolizei la potenţial reglat în chimia organică şi în special în domeniul chimiei heterociclurilor, ca, de exemplu, la studii de mecanisme de reacţie, determinări de structură şi sinteze. Diferitele tipuri de reacţii discutate se referă la reacţii de scindare şi de închidere de cicluri, precum şi hidromerizări.

Pentru alegerea condiţiilor pentru electroliza la potenţial reglat sînt deosebit de adecuate studii polarografice cu ajutorul electrodului cu picătura de mercur. S-a constatat că la electroliza la potenţial reglat se pot obţine uneori alte produse de reacţii decît la folosirea unui electrod cu picătura de mercur, atunci cînd sînt posibile diferite căi de reacţie.

Lund, H., Chem. Ing. Techn., **44**, nr. 4, apr. 1972, p. 180–183.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Studierea catalizatorilor de acetat de zinc folosiţi pentru sinteza în fază de vapori a acetatului de vinil. La sinteza în fază de vapori a acetatului de vinil din acetilenă şi acid acetic se foloseşte drept catalizator acetatul de zinc depus pe cărbune activ. În lucrare se studiază influenţa proprietăţilor cărbunelui activ asupra sintezei. S-au experimentat două sorturi de cărbune de provenienţă sovietică şi trei sorturi de cărbune din import, comparîndu-se caracteristicele acestora (suprafaţă specifică, densitate) şi comportarea în sinteză (conţinut optim de acetat de zinc, randamentul în acetat de vinil). S-a constatat o dependenţă lineară între conţinutul optim de acetat de vinil în catalizator şi suprafaţa specifică a cărbunelui. Se emite ipoteza că diferenţa în activitate a cărbunilor s-ar datora unei structuri chimice şi unei porozităţi diferite; în scopul verificării ei s-a studiat sorbţia acetatului de zinc din soluţiile sale apoase pe cărbuni, dependenţa conţinutului de acetat de zinc din catalizator de dimensiunea granulelor atît în cazul preparării catalizatorului în strat fluidizat, cît şi în strat fix.

Prima metodă de preparare este mai comodă şi mai eficace fiind actualmente folosită în industrie şi permiţînd obţinerea unui catalizator de calitatea necesară.

Liverovskaia, N. V., Teruşkin, V. R., Saratova, R. A., Gluşenkova, Z. I.; Golubev, V. N., Kravcenko, B. A. şi Gelbstein, A. I. Him. Promişl, nr. 2, febr. 1972, p. 100–102.

Separarea şi purificarea compuşilor organo-aluminici. S-a studiat distilarea alchililor de aluminiu în curent de gaz purtător (izobutenă în coloane cu funcţionare în film).

Sînt arătate dependenţele productivităţii coloanei de indicatorii procesului: viteza de introducere a izobutenei la diferite debite ale suspensiei de 10% aluminiu în white-spirit (100–150 l/h) viteza de introducere a suspensiei la diferite debite ale izobutenei (9,3–17,3 m^3/h), grosimea filmului la diferite debite ale izobutenei şi white-spiritului.

Productivitatea maximă de 8,4 $kg/m^2 \cdot h$ se atinge în cazul unor debite ale izobutenei şi white-spiritului de 17,3 m^3/h şi, respectiv, 150, l/h. În acest caz, gradul de saturare a izobutenei cu vapori de white-spirit este de 100%, ruperea filmului observîndu-se la un consum de izobutene de 26 m^3/h. Se dau rezultatele obţinute la distilarea în două trepte a soluţiilor de trietilaluminiu şi triizobutilaluminiu în curent de azot, după îndepărtarea impurităţilor solide prin centrifugare.

Bezuh, E. P., Jigaev, A. F. şi Larikov, E. I., Him. Promişl, nr. 2, febr. 1972, p. 87–89.

Studiul reacţiei dintre propan şi azot la temperaturi ridicate. S-a cercetat influenţa condiţiilor de efectuare a reacţiei dintre propan şi azot asupra modului de desfăşurare a procesului şi a randamentelor de obţinere a principalelor produse de reacţie (HCN şi C_2H_2). Folosind procedeul bazat pe introducerea unui curent de propan în azot încălzit la temperaturi ridicate (2500–2900°K) prin intermediul unui arc electric, s-au obţinut randamente optime în următoarele condiţii: energia specifică a curentului de gaze 1,87–2,2 kWh/m^3; viteza volumară a gazului 700 000–800 000 h^{-1}; consumul de energie electrică 9,4–10,0 kWh/kg. În cazul unei durate a contactului mai mare de $0,6 \cdot 10^6 h^{-1}$, acetilena rezultată din reacţie reacţionează cu azotul, formînd acidul cianhidric. La valori ale energiei specifice mai mari de 1,8 kWh/m^3, acidul cianhidric şi acetilena se pot forma prin reacţia directă dintre elemente, rezultate din piroliza propanului.

Krasnokutski, I. I., Ganz, S. N., Parhomenko, V. D., Ciubenko, M. E. şi Makoid, V. K., Izv. Vissih Ucebn. Zavaden. Him. i. Him. Tehn., **14**, nr. 12, 1972, p. 1853–1857.

Carbosolvan un nou procedeu pentru îndepărtarea CO_2 din gaze. Îndepărtarea bioxidului de carbon din gazul de sinteză provenit din gaze naturale sau de cracare prezintă o importanţă deosebită. Metodele uzuale prezintă inconvenientele toxicităţii înalte a volatilităţii respective, a stabilităţii chimice reduse a activatorilor folosiţi (de exemplu trioxid de arsen). Se descrie un nou procedeu regenerativ elaborat la VEB IZ Böhlen, care foloseşte ca mediu de absorbţie o soluţie activată de carbonat de potasiu. Activatorul, adăugat în proporţie de maximum 5% este netoxic, termic şi chimic stabil. Se arată diverse modalităţi de realizare — într-o treaptă, cu sau fără răcire parţială, în mai multe trepte. Consumul pentru aburi este 2–3,5 g/Nm^3 CO_2 şi pentru energia electrică 0,05–0,15 KW/Nm^3CO_2.

Adăugarea de vanadat reduce la minim problemele de coroziune, utilajele putînd fi confecţionate din oţel carbon.

Linsmayer, S. Chem. Tech. (Berlin), **24**, nr. 2, febr. 1972, p. 74–76.

PETROCHIMIE

Extragerea izoprenului cu DMF. După un procedeu nou japonez, (Nippon Zeon Co), izoprenul este produs din fracţia C_5 de la cracarea petrolului. Extracţia izoprenului se face cu dimetilformamidă (DMF).

Fracţia C_5 rezultă ca produs secundar de la obţinerea etilenei, dar şi prin dehidrogenarea izopentanului şi izoamilenei. Procedeul foloseşte o distilare extractivă în două trepte, în ambele folosindu-se DMF. Fiecare coloană de extracţie este urmată de un striper.

Procedeul prezintă avantajul că nu necesită un tratament prealabil, cum ar fi hidrogenarea, în vederea înlăturării acetilenei, sau îndepărtarea ciclopentadienei cu ajutorul anhidridei maleice. Nu se lucrează la temperaturi ridicate. Recuperarea izoprenului este de circa 95%.

Shota, U., Chem. Eng., **79**, nr. 5, mart. 1972, p. 82–83.

Producţia de izopren. III. Dehidrogenarea la cost redus a fracţiei C_5. Dehidrogenarea

hidrocarburilor C_5 — în special izopentan şi amilene — duce la amestecuri bogate în izopren, care este apoi extras. Acesta este principiul procedeelor aplicate în Europa. Astfel, procedeul Dow foloseşte dehidrogenarea fracţiei bogate în izoamilenă, pe cînd procedeul Houdry, dehidrogenarea izopentanului.

S-a efectuat un studiu de comparare economică a şase căi de producţie a 60 000 t/an de izopren: SNAM Progetti, SD/Goodyear IFB, Bayer, Dow şi Houdry, trăgîndu-se concluzii asupra oportunităţii diferitelor procedee, în funcţie de condiţiile locale.

Reis, Th., Chem. Process, Eng., **53**, nr. 3, mart. 1972, p. 66–68.

LACURI ŞI VOPSELE

Cercetări cu privire la comportarea la dispersie a unor pigmenţi organici în lianţi pe baza de CPV. Au fost efectuate încercări care să lămurească procesele ce au loc la dispersia unor pigmenţi organici în lianţi pe bază de CPV. (Ca material suport s-a folosit un produs de polimerizare mixt din clorură de vinil şi acetat de vinil 85/15). Se consideră, în cazul plastisolilor, că în primul rînd se produce o udare a suprafeţei pigmentului de către liant; în cazul încorporării CPV pe cale mecanică, la temperaturi de 110—180°C, cauza determinantă a procesului de dispersie este desfacerea mecanică a aglomeratelor de pigment.

Se discută capacitatea de dispersie a unor pigmenţi în funcţie de conţinutul în plastifiant.

Herbst, W., Farbe Lack, **78**, nr. 2, febr. 1972, p. 130–137.

Reacţii ale unor pigmenţi anticorosivi avînd plumb în compoziţie cu săruri de fier (II) şi fier (III) în soluţii apoase, la 20°C. Similar miniului şi alte săruri de plumb (cianamida, fosfitul dibazic, silicocromatul) reacţionează cu soluţii apoase de sulfat de fier (III), acceptînd cantitativ ioni de Fe^{3+} şi scindînd ioni de Pb^{2+}. Aceste reacţii se încadrează în schema generală:

$$\text{„A''} + \text{„B''} \rightarrow \text{„C''} + \text{„D''}$$

în care „A'' este sarea de plumb, cristalină, insolubilă, conţinînd Pb^{2+} (pigment anticorosiv); „B'' — sulfat de Fe (III) dizolvat în apă; „C'' — combinaţie de plumb-fier, insolubilă; „D'' — sulfat de plumb (II) cristalizat.

Reacţiile au fost studiate cu ajutorul analizei cu raze X. Fosfitul dibazic de plumb şi cianamida de plumb pot reacţiona şi cu soluţii apoase de sulfat de fier (II), dînd precipitate, care, însă, au alte culori decît cele date de ionii Fe^{3+}.

Lincke, G. şi Zielinski, Th., Farbe Lack, **78**, nr. 2, febr. 1972, p. 140–141.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea cromatografică a oxigenului în substanţele organice. 3. Determinarea oxigenului în compuşii cu sulf. Lucrarea este destinată determinării oxigenului în compuşii organici cu sulf (D, L-metionină, p-toluen-sulfoclorură, tiouretan, dodeciltioetilsulfonă, acid sulfuric etc.) prin cromatografie de adsorbţie de gaze.

Metoda se bazează pe descompunerea substanţelor organice într-un strat de cărbune în condiţii statice (volum închis), la 1100—1150°C, cu determinarea cantitativă, în continuare, prin cromatografie, a oxidului de carbon.

Experienţele efectuate au arătat că la piroliza compuşilor cu sulf în condiţiile arătate are loc o transformare cantitativă a oxigenului la oxid de carbon, formarea sulfoxidului de carbon neavînd loc. Aceasta se explică prin faptul că atît piroliza, cît şi reacţia de reducere a produselor de piroliză au loc simultan astfel încît produsele intermediare cu sulf nu reacţionează cu apa.

În cazul pirolizei substanţelor în care raportul dintre hidrogen şi sulf este mai mare de 1, singurul produs de reacţie în condiţiile unui sistem închis este hidrogenul sulfurat.

Valoarea erorii absolute a determinării este de maxim + 0,2%.

Ciumacenko, M. N., Habarova, N. A., Egoruşkina, M. V. şi Ivancikova, R. A., Izv. Akad. Nauk, Ser. Him., nr. 2, p. 260–264.

Separarea prin cromatografie de gaz a hidrocarburilor saturate C_5 — C_7 pe coloane cu umplutură. Folosindu-se pentru separare o coloană de sticlă de 600 + 4 mm, umplută cu 20% N, N-dimetil-1-naftilamină, respectiv N, N-dietil-1-naftilamină pe Kieselguhr-Merck 0,2—0,3 mm, lucrînd la 25°C în coloană şi la 80°C în injector (detector de conductibilitate) s-au separat amestecul de nidrocarburi saturate C_5—C_7 (domeniul de fierbere pînă la 80°C), în special toţi izomerii hexanului şi heptanului. Fluidele de separare au o înaltă selectivitate pentru cicloalcani (factor de separare ciclohexan/hexan = 2,75) şi permit şi separarea 2,3-dimetilbutan / 2-metilpentan, ceea ce nu se realizează în mod uzual.

Vollert, U. şi Mautsch, M., Chem. Tech. (Berlin), **24**, nr. 2, febr. 1972, p. 100–101.

DIVERSE

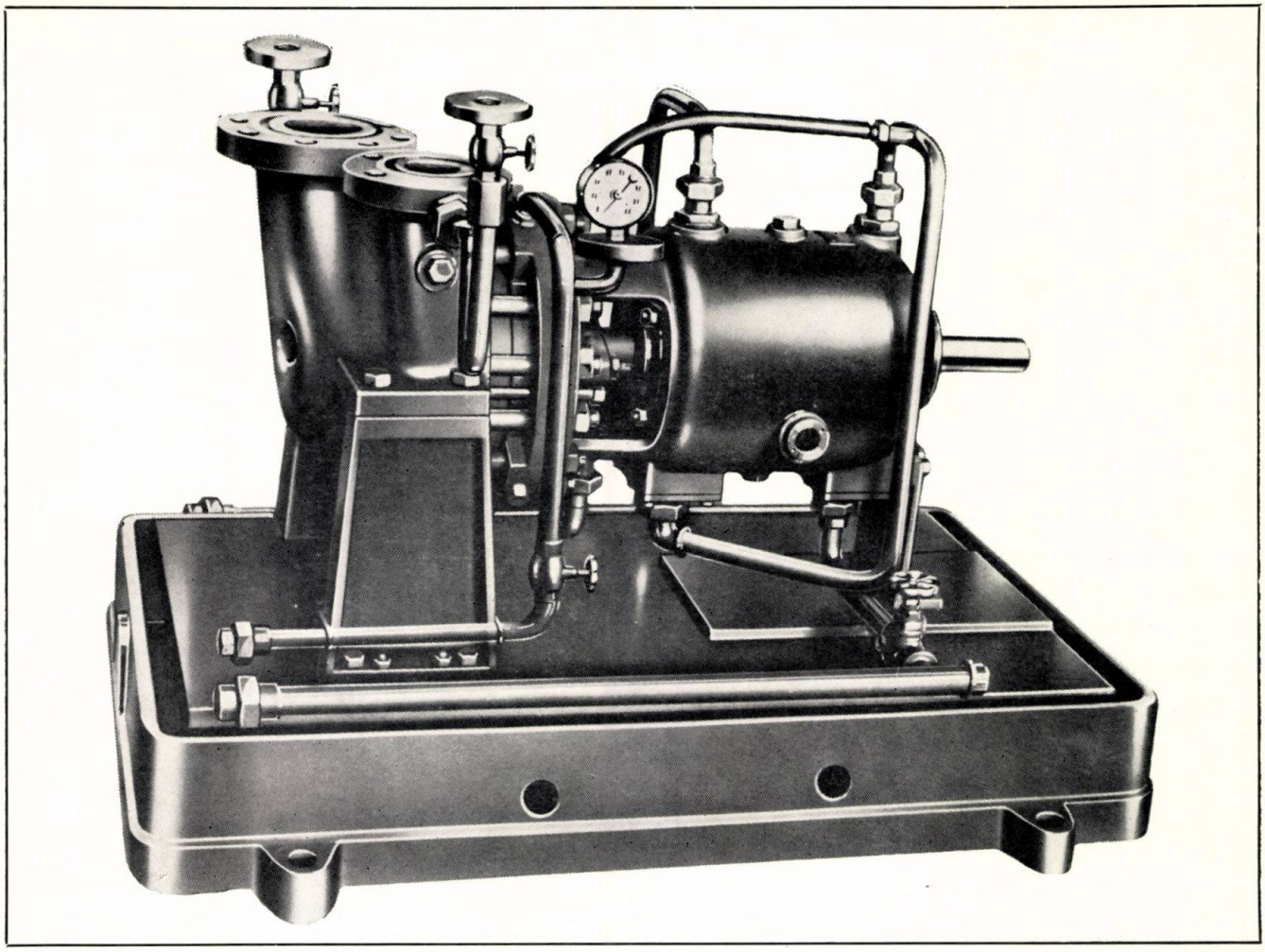
Evaluarea coloanelor de adsorbţie din sticla poroasă în cromatografia gaz — lichid. A fost studiată comportarea sticlei poroase ca material adsorbant în cromatografia gaz—lichid. În acest scop s-au folosit coloane umplute cu pulbere de sticlă şi coloane capilare din sticlă atacată de alcalii. S-au măsurat izotermele de absorbţie şi s-a urmărit comportarea cromatografică a coloanelor înainte şi după dezactivare cu apă.

Broceo, D., Cartoni, G. P. şi Liberti, A., Chim. Ind. (Milano), **54**, nr. 1, ian. 1972, p. 8–11.

REVISTA DE CHIMIE, organ al Institutului central de cercetări chimice — Bucureşti din Ministerul Industriei Chimice. Revista este editată de Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere. Redacţia: Bucureşti, Bd. N. Bălcescu nr. 16, Sectorul I, telefon 16.78.78. Abonamentele pentru biblioteci, cabinetele tehnice individuale se pot achita în numerar sau în contul nostru de virament: Centrul de documentare al industriei chimice şi petroliere, telefon 14.72.10/176, Bd. N. Bălcescu nr. 16 cont 640—301—14, Banca Naţională a Republicii Socialiste România. Filiala Sector I, Bucureşti. Tarif pentru întreprinderi: lei 160 anual. Tarif pentru abonamentele individuale: lei 30 anual. Preţul unui exemplar: lei 8. Taxele poştale plătite în numerar pe anul 1972 conform aprobării D.P.D.P. nr. 10/9416/1971

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică «Arta Grafică». Calea Şerban Vodă nr. 133—135, Bucureşti

Intex 4 3404



Pompele monoetajate pentru circuite tehnologice

UTILIZĂRI

Pompele NEA și NET sînt destinate transportului de produse petroliere din industria petrochimică. Concepția constructivă, calitatea materialelor de execuție și siguranță în exploatare, le permite acestor pompe să facă față cu succes condițiilor grele de lucru din rafinării, la pomparea fracțiunilor de hidrocarburi grele și ușoare (țiței, uleiuri, păcură, benzină, motorină, propan, butan etc.) și din alte instalații chimice de prelucrare la cald, la transportul unei game vaste de produse chimice lichide.

Pompele NEA servesc pentru transportul produselor lichide cu temperaturi de pînă la 180°C și greutăți specifice de pînă la 1,5 kg/dm^3.

Pompele NET servesc pentru transportul produselor lichide cu temperaturi de pînă la 450°C și greutăți specifice pînă la 0,9 kg/dm^3.

NEA

pînă la 180°C

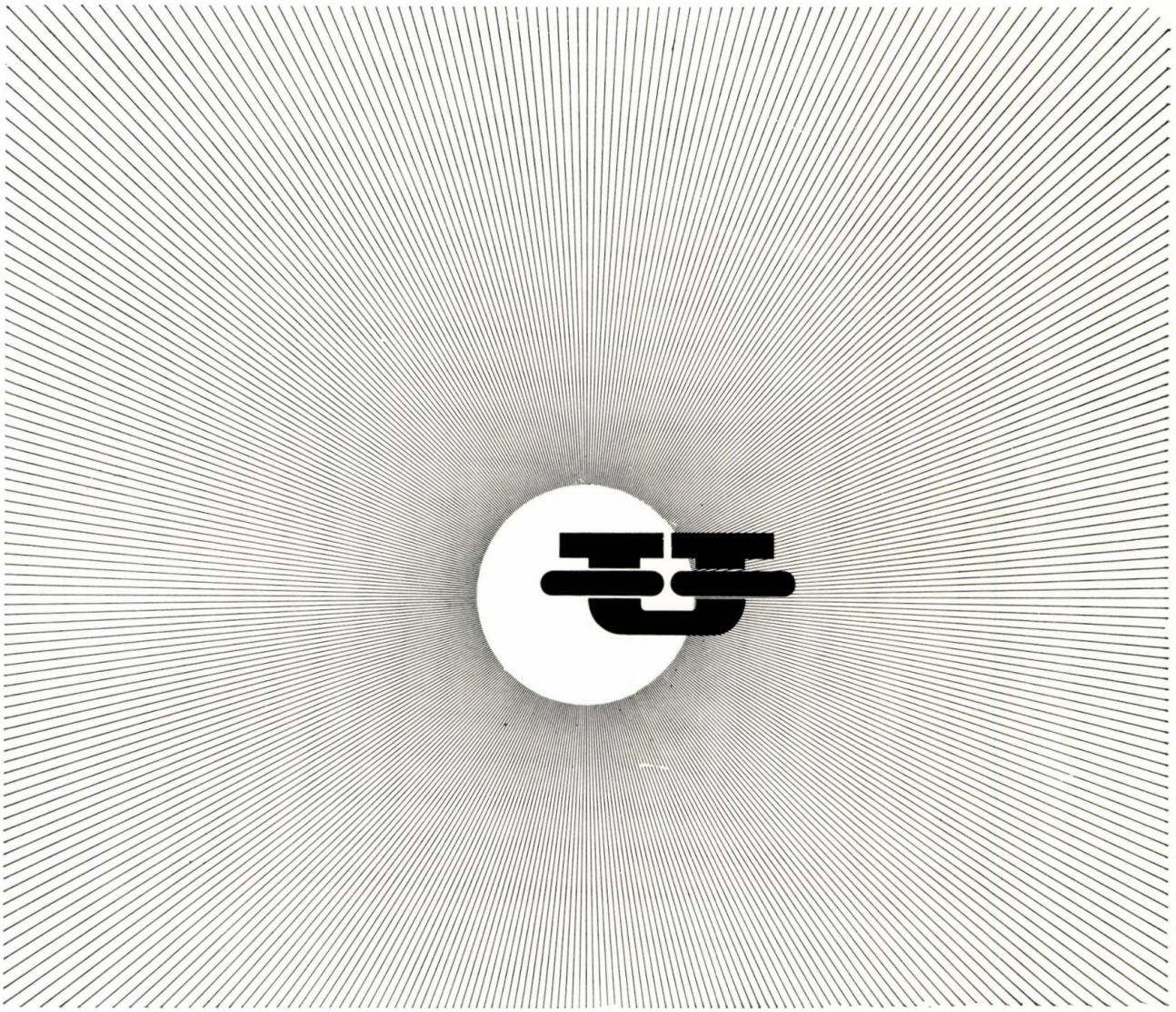
NET

pînă la 450 °C

INTERSIGMA

VACLAVSKE NAMESTI 60 PRAHA 1 – CZECHOSLOVAKIA

PUBLICOM



UGILOR

O marcă cu renume mondial

Pentru a primi gratuit o documentaţie, bifaţi produsul sau produsele din gama care vă interesează:

- ACRILONITRIL
- ACID CIANHIDRIC
- ACETONĂ CIANHIDRICĂ
- METACRILAT DE METIL
- METACRILAT DE ETIL
- METACRILAT DE BUTIL
- METACRILAT DE IZOBUTIL
- METACRILAT DE HEXIL
- METACRILAT DE HEPTIL
- METACRILAT DE ETIL-2-HEXIL
- METACRILAT DE LAURIL
- METACRILAT DE STEARIL
- METACRILAT DE DIMETIL-AMINOETIL
- MONOMETACRILAT DE ETILENGLICOL
- MONOMETACRILAT DE PROPILENGLICOL
- DIMETACRILAT DE ETILENGLICOL
- ACID METACRILIC
- ACRILAT DE METIL
- ACRILAT DE ETIL
- ACRILAT DE BUTIL
- ACRILAT DE IZOBUTIL
- ACRILAT DE HEXIL
- ACRILAT DE HEPTIL
- ACRILAT DE ETIL-2-HEXIL
- ACRILAT DE DIIZOOCTIL
- ACID ACRILIC
- ACRILAMIDĂ
- ACETONITRIL

BON DE DECUPAT

Nume..... Instituţie.....

Adresă .....

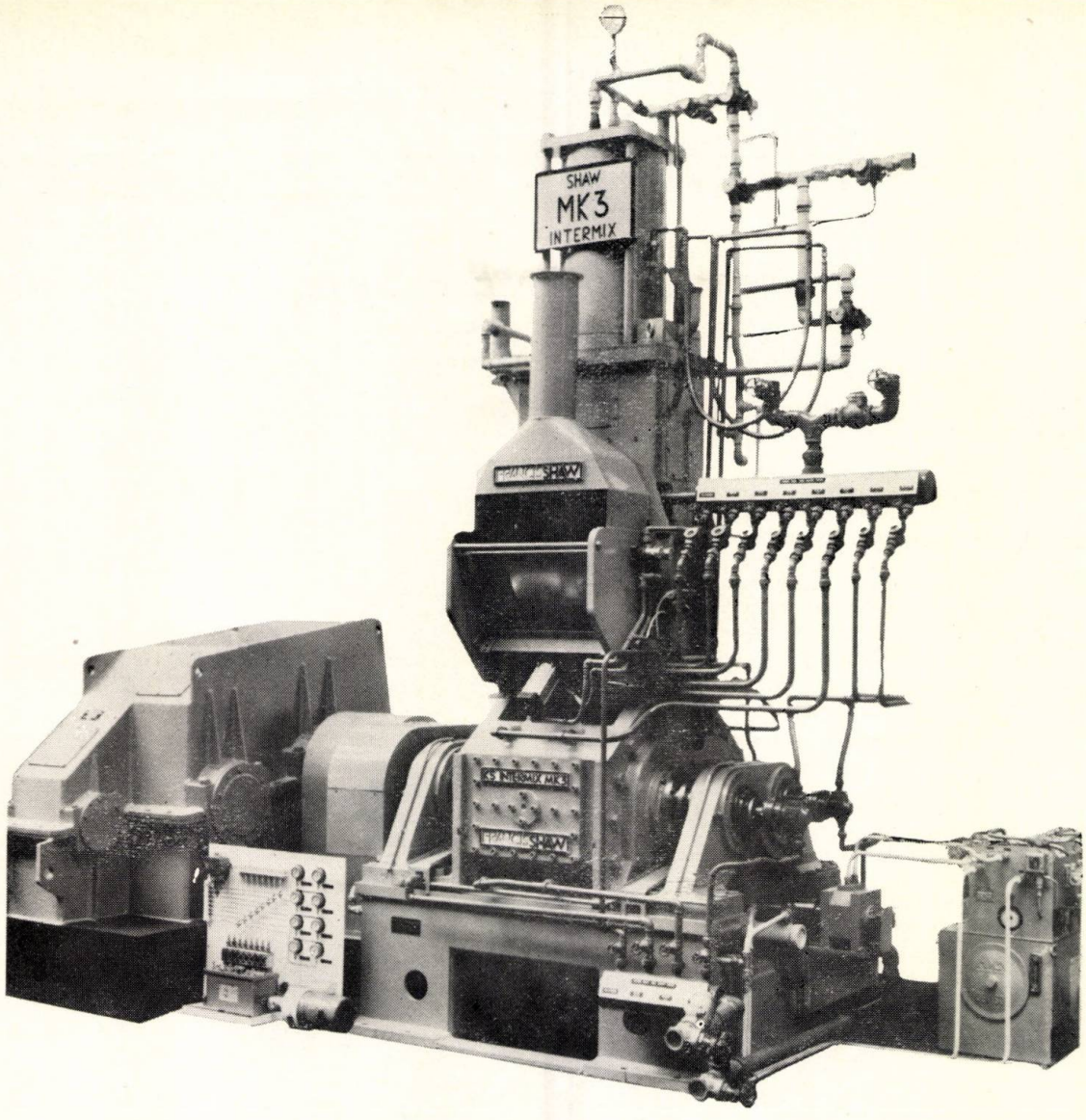
Trimiteţi acest bon completat la Direction Commerciale UGILOR, 5, rue du Général Foy, Paris 8, — FRANCE — tel. 292.31.00

PUBLICOM

Bazîndu-se pe calitate, varietate mare a produselor,
UGILOR exportă cu regularitate în peste 30 de ţări
UGILOR este prezent în cinci continente
UGILOR produce în prezent 200 000 t/an monomeri acrilic
UGILOR, o societate franceză care trece frontierele

LISTA REPREZENTANŢELOR ÎN STRĂINĂTATE 1972

CARST & WALKER PTY LTD. — Africa de Sud — 37 Von Brandis Street Johannesburg
BRENNTAG GmbH — Republica Federală a Germaniei — Reichspräsidentenstrasse 21/25 433 Mulheim/Ruhr
FRANCOLOR — Argentina — Libertad 1325 BUENOS AIRES
BROWN & DUREAU Ltd. — Australia — Kavanagh & Ireland Streets SOUTH MELBOURNE, 3205 Vic. 38—44 Mountain Street SYDNEY, 2000 N.S.W.
DONAU CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT — Austria — Am Neumarkt 10 — Postfach 30. 1037 WIEN
ETS V. MARCOUX — Belgia — 4/10, rue du Dobbelenberg 1130 BRUXELLES
SCANBRAS INDUSTRIAL e COMERCIAL S.A. — Brazilia — Rue Marquês de Itú, 70—10 Sao—Paulo
KEMITURA A/S — Danemarca — Römersgade 3 COPENHAGUE K
UGIMICA S.A. — Spania — Torre de Madrid Princesa, 1 — Planta 10 nr. 11 MADRID 8
KINGSLEY & KEITH (CHEMICALS) Ltd. — Anglia — Suffolk House George Street CROYDON, CR 9 3 QL
MANFRED GOTTESMANN — Israel — 22, Lilienblum Street TEL — AVIV
UGINE KUHLMANN CHIMICA/CAFFARO — ITALIA — Via Privata Vasto nr 1 — MILAN 20 121
CIA. FRANCOLOR MEXICANA — MEXIC — Calle San Andres Atoto 100 — Naucalpan de Juarez — Edo de Mexico — MEXICO
BROWN & DUREAU Ltd. — Noua Zeelandă — 14 Heather Street Parnell AUCKLAND 1
NEFRAN-CHEMIE N.V. — Olanda — NIJENBURG 75 Buitenveldert AMSTERDAM
A.F. GOUVELA Lda — Portugalia — Avenida Infante Santo 52—10 LISBONNE
AKTIEBOLAGET TREBEC — Suedia — Floragatan 2 S 102 45 STOCKHOLM 5
SUGRO S.A. — Elveţia — Sevogelstrasse 21 BALE
PABALK TICARET LIMITED SIRKETI — Turcia — Meşrutiyet Caddesi No. 99/1 Tarhan Han ISTANBUL
UGINE KUHLMANN OF AMERICA INC. — SUA — 745 Fifth Avenue NEW YORK, N.Y. 10 022
MARCEL LEVECQ — Iugoslavia — 18, rue Volney — Paris 2e FRANCE
E.G. RIGASEPE — GRECE — 32 Marni Street — ATHENES 102
OY SOKEMIA AB — FINLANDE — Mannerheimintie 9A HELSINKI 10



Cel mai nou în seria de malaxoare capsulate de renume mondial INTERMIX MARK 3

Extinsele și modernele laboratoare ale firmei Francis Shaw oferă un nou și perfecționat malaxor capsulat Intermix-Mark 3. Apreciată în toată lumea, moderna concepție de rotor cu contracuplare, conferă utilajului remarcabilul său efect de malaxare. Una din caracteristicile cele mai importante rezidă în eficientul sistem de control al temperaturii, care permite funcționarea la viteze mari, presiuni mari și productivități mari. Suprafețele de lucru, în contact cu masa, sînt cu mult mai mari decît la alte mașini cu aceiași capacitate în șarjă. Toate suprafețele de lucru, ca și pereții laterali, sînt prevăzute cu răcire. Capacitatea utilajului poate varia între 3,0 și 550 l în funcție de mașină.

Gurile de alimentare și de descărcare sînt mai mari decît cele uzuale la mașinile de capacitate similară. Clapeta de evacuare este prevăzută cu o articulație flexibilă, pentru care a fost elaborat un sistem de autocentrare, care asigură o etanșare perfectă. Întreținerea malaxorului Intermix-Mark 3 este mai simplă decît la tipurile furnizate pînă acum. Elementele constructive pot fi demontate și înlocuite cu ușurință, iar piesele de schimb, plăcile de uzură și paletele, placate cu aliaj dur sînt standardizate. Sînt prevăzute dispozitive de siguranță, care îndeplinesc cerințele de bază ale tehnicii securității.

La cerere, firma oferă documentație completă.

Specialiști în tehnologie de prelucrare a cauciucului și a materialelor plastice

UTILAJE INDIVIDUALE, INSTALAȚII COMPLETE ȘI PROIECTE PENTRU INDUSTRIA CAUCIUCULUI ȘI A MATERIALELOR PLASTICE

Îndelungata experiență în proiectarea și fabricarea instalațiilor pentru industria cauciucului și a materialelor plastice ne permite să asigurăm proiectarea și execuția unor instalații complete, inclusiv montajul și punerea lor în funcțiune.
Serviciile firmei Francis Shaw vă stau la dispoziție în orice punct al globului.

FRANCIS SHAW

Oficiul de vînzări: Manchester, England
Telegrame: Calender Manchester; Tel. 061—2231313 (15 linii)
Telex 667057
Birouri în Londra, Birmingham, Canada
Agenții și reprezentanțe în toate țările lumii

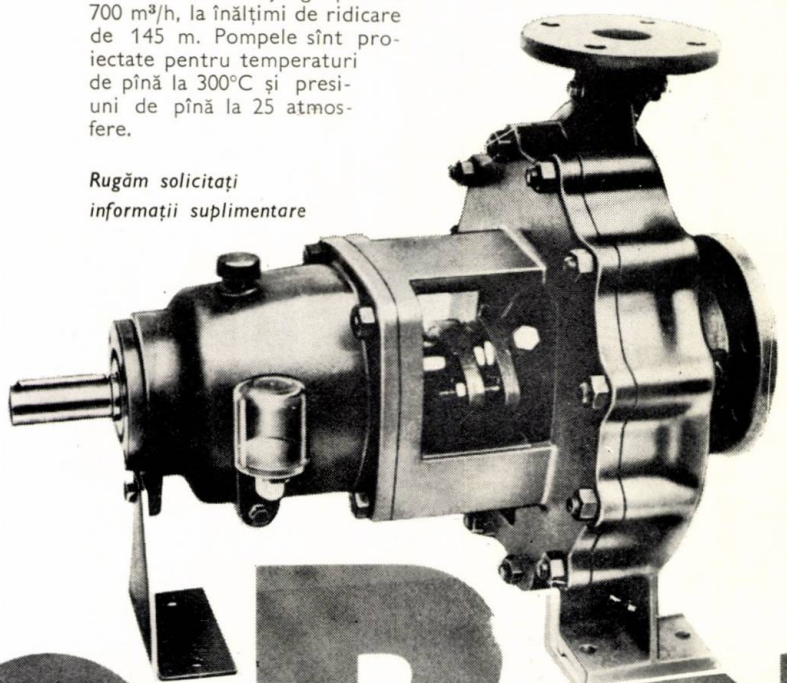
PUBLICOM

Destinate piețelor cu
SISTEM METRIC !

Pompe La Bour Eurochem conform DIN 24256

Prin noua serie de pompe Eurochem, British La Bour vine în întîmpinarea cererii din ce în ce mai mari a uzinelor chimice europene.
Pompa Eurochem este o pompă de aspirație cu o singură treaptă, realizată integral în sistem metric, care poate fi livrată atît cu rotor deschis, cît și cu rotor închis. Soluția constructivă, adoptată pentru carcasa spirală, permite înlocuirea tuturor organelor de lucru, fără a deranja legăturile la conducte. Caracteristica primordială a pompelor Eurochem este rezistența lor deosebită la agenții chimici, oferindu-se o gamă extinsă de materiale de construcție. Gama de debite ajunge pînă la 700 m^3/h, la înălțimi de ridicare de 145 m. Pompele sînt proiectate pentru temperaturi de pînă la 300°C și presiuni de pînă la 25 atmosfere.

Rugăm solicitați informații suplimentare



La Bour PUMPS

British LaBour Pump Company Limited Denington Estate, Wellingborough, Northants, NN8 2QL England.
Tel: Wellingborough 5080 Telex: 31428 Cables: LaBOUPUMP WBORO

P4240

PUBLICOM

GRUPUL INDUSTRIAL DE SĂPUN ŞI DETERGENŢI
DERO
DERO IDEAL
DERO LUX
DERO CRISTAL
PERLAN ALB
PERLAN ALBASTRU
PERLAN 15
PERLAN
TRIAL
DETERGENŢI
DEVAL
DEVAL UNIVERSAL
DEVAL LUX
DEVAL V

Un nou cromatograf în fază lichidă al firmei PYE

Fig. 1. Noul cromatograf în fază lichidă Pye LCM2, cu detectorul (deschis pentru a se vedea bobinele cu sîrma utilizată la transport) în prim plan, înregistratorul mai jos şi dispozitivul de colectare al eluantului vizibil în spate.

Trăsăturile principale ale cromatografului în fază lichidă Pye LCM2 (fig. 1) — un nou instrument anunţat de Pye Unicam Ltd., York Street, Cambridge England — constituie un sistem de pompare din oţel inoxidabil, capabil de a debita solvenţi apoşi sau organici la presiuni de pînă la 250 Kg/cm² (în comparaţie cu presiunea maximă de 7 Kg/cm² pentru instrumente produse anterior de companie) şi un nou sistem de detecţie cu control continu, care este independent de solventul utilizat şi care dă o informaţie la ieşire liniară şi cantitativă pentru un domeniu mai bun decît 10^3.

Principiul detecţiei se bazează pe prelevarea continuă a eluantului din coloană, îndepărtarea solventului prin evaporare şi oxidarea completă a solutului într-un curent de aer la temperatură ridicată. Bioxidul de carbon rezultat este apoi redus catalitic la metan, care este determinat cantitativ cu un detector de ionizare în flacără, similar cu cel utilizat în gaz-cromatografie. Prelevarea continuă este efectuată cu o nouă versiune a dispozitivului de transport cu ajutorul unei sîrme a lui Pye. O sîrmă subţire de oţel inoxidabil se deplasează cu o viteză constantă prin punctul de ieşire al coloanei şi transportă o peliculă uniformă de soluţie prin sobele de evaporare şi oxidare.

Toţi compuşii organici pot fi detectaţi cu această metodă şi în multe cazuri practice au fost atinse limite de detecţie sub 1 μg.

Eluţia cu gradient

Din cauză că solventul este îndepărtat înainte de a se ajunge la detector, el nu poate influenţa rezultatele. Compoziţia solventului poate fi deci variată după dorinţă în timpul separării, putînd fi utilizate tehnici de eluţie în trepte sau în gradient, fără întrebuinţarea unei coloane de referinţă. Pentru eluţia în gradient se livrează ca accesoriu un dispozitiv Buchler Varigrad, care permite realizarea unor complicate programe de solvenţi, avînd nouă camere pentru aceştia. Toate acestea, precum şi presiunea înaltă a solventului permit noului instrument de a realiza relativ repede multe separări lungi şi obositoare pînă acum.

Aplicaţiile majore ale instrumentului LCM2 se găsesc însă în două domenii inaccesibile, din motive diferite gaz-cromatografie. Unul este analiza materialelor cu greutate moleculară mare şi volatilitate coborîtă ca, de exemplu, polimeri sau fracţiuni grele de petrol. Celălalt domeniu se referă la compuşi, în special de interes biologic — steroizi, vitamine, parfumuri, antibiotice — care se pot descompune la încălzire sau vaporizare, dar sînt stabili în faza lichidă la temperatura ambiantă. Pentru asemenea analize au fost propuse o serie de tehnici speciale de cromatografie în fază lichidă şi medii de separare bazate pe adsorbţie, repartiţie, infiltraţie în geluri şi schimb ionic.

Deoarece detecţia consumă numai o mică fracţiune a eluantului, instrumentul este la fel de potrivit pentru scopuri preparative, avînd ca accesoriu un colector al eluantului format din 18 vase de 20 ml plasate pe un dispozitiv rotitor. Colectarea este efectuată la intervale egale de timp sau este declanşată automat de către detector ori de cîte ori apare un pic.

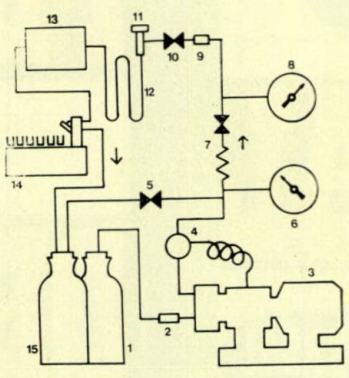


Fig 2. Schema de principiu a cromatografului în fază lichidă Pye LCM2:

1 — rezervorul de solvent; *2* — filtru; *3* — pompă; *4* — întrerupător manometric ajustabil; *5* — robinet; *6* — indicator al presiunii de refulare; *7* — amortizor al pulsaţiilor; *8* — indicator al presiunii din coloană; *9* — filtru — *10* — robinet de închidere al coloanei; *11* — injector; *12* — coloană; *13*—detector; *14*—colectorul eluantului; *15* — rezervorul pentru reziduuri.

Accesibilitate

LCM2 este furnizat (fig. 1) sub forma unui scrin ce se poate pune pe podea şi conţine sistemul de circulaţie al solventului, cu detectorul montat în partea superioară fiind spaţiu, de asemenea pentru trei unităţi livrate la cerere: înregistrator, colectorul eluantului, şi dispozitivul de eluţie în gradient. Detectorul şi partea de separare se pot găsi, de asemenea şi individual.

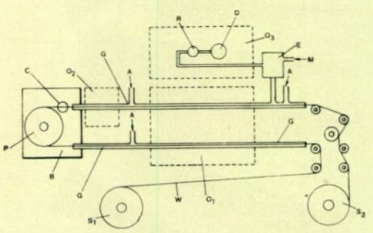


Fig. 3. Schema de principiua detectorului Pye LCM2:

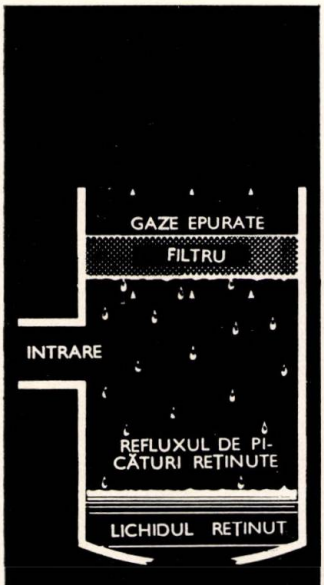
S_1 — bobină de alimentare; W — sîrmă; O_1 — soba de curăţire/oxidare; G — tub de sticlă; A — aer; B — blocul unde are loc antrenarea probei de către sîrmă; P — roată de transmisie; S_2 — bobină colectoare; C — ieşirea coloanei; O_3 — sobă de evaporare; E — antrenare moleculară; M — amestec hidrogen/azot; O_2 — soba reactor/detector; R — reactor; D — detectorul cu ionizare în flacără.

Sistemul de debitare al solventului (fig. 2) este acţionat de o pompă cu diafragmă de piston de mare presiune cu un vîrf de oţel inoxidabil şi conţine încorporate filtre, un amortizor al pulsaţiilor şi un întrerupător ajustabil de limitare a presiunii. Capacitatea ei de pompare poate fi variată continu între 0—620 ml/h la o presiune de pînă la 250 Kg/cm².

Detectorul (fig. 3) are toate comenzile pentru controlul temperaturii şi al fluxului gazos montate pe un panou de comandă aşezat în partea superioară, iar comenzile pentru amplificare montate lateral. Robinete cu ac dirijează aerul prin epurator, evaporator şi spaţiul de oxidare, şi hidrogenul şi azotul la reactor; un rotametru deasupra fiecăruia indică viteza de curgere. Temperaturile epuratorului, a evaporatorului, a spaţiului de oxidare, a reactorului şi a detectorului sînt controlate independent, primele trei fiind variabile, iar celelalte două fiind fixate înainte. Citirea temperaturilor se face cu termocuple. Amplificatorul parametric are un domeniu dinamic de 10^5 şi furnizează două mărimi de ieşire: pentru un înregistrator de 1-mV sau 10-mV şi pentru un integrator electronic de 10-V. Sîrma de transport din oţel inoxidabil care este reutilizabilă are 10 Km lungime şi un diametru constant de 0,122 mm. Ea este pusă în mişcare de un motor sincron, iar un sistem mecanic permite selecţionarea unor viteze stabile ale acesteia.

COSTACURTA

PENTRU
INDUSTRIA PETROLULUI
ȘI
INDUSTRIA PETROCHIMICĂ

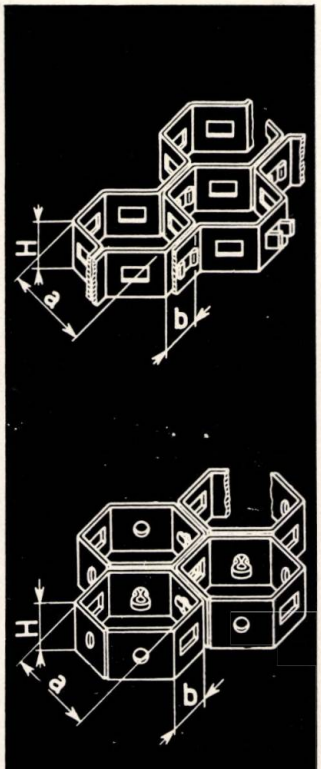


VICO-Tex ®

(Separatoare de ceață/separatoare de picături)

Preîntîmpină antrenarea lichidelor în toate procesele gaz-lichid.

Materiale: Oțel antiacid 410, 430, Oțel antiacid 304, 321, 347 Nichel, Metal-monel® Inconel,® Incoloy® 625 și 825, Carpenter® 20, Titan pur, Hastelloy® B și C, Teflon FEP® monofilamentar Polietilenă monofilamentară, Polipropilenă monofilamentară, Saran® monofilamentar, Oțel antiacid și fibră de sticlă, Oțel antiacid și polipropilenă multifilamentară.



VICO-Still ®

(celule hexagonale)

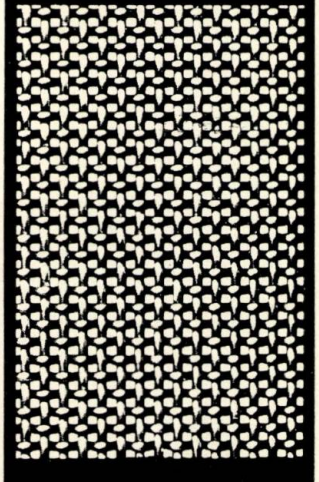
Fixează și armează căptușelile de injecție sau căptușelile de turnare monolitice.

*

INDUSTRIA
METALURGICĂ

VIRGILIO COSTACURTA
S.A.S.

20161 MILANO (Italy)
Via Grazioli, 30
Tel. 6455741 (4 lines)
Telex 33305 VICO MILANO



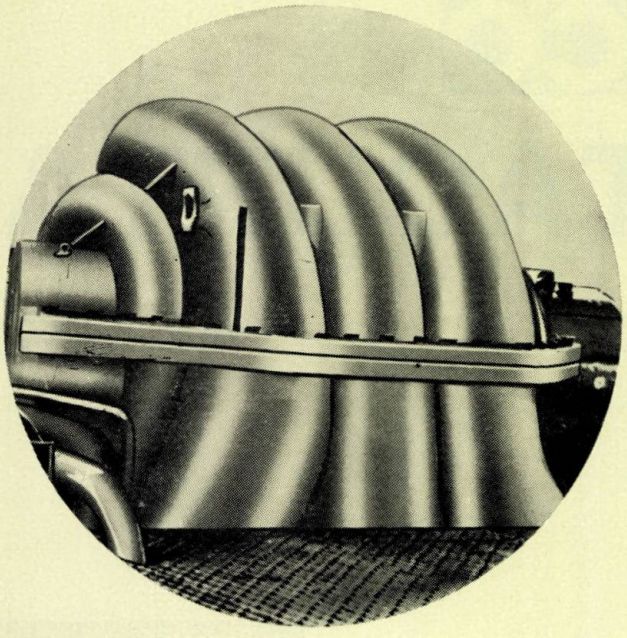
ȚESĂTURI METALICE

Țesături metalice și repere din împletituri de sîrmă pentru industrie

VICO-Rel ®

PLASE METALICE
SUDATE ELECTRIC

EXPERIMENTATE PE PLAN INTERNAȚIONAL
VERIFICATE, SIGURE



COMPRESOARE CENTRIFUGALE

pentru industria chimică și petrochimică produse sigure în exploatare, experimentate pe plan internațional cu multiple posibilități de adaptare și avantaje deosebite în exploatarea instalațiilor.
Se livrează: compresoare pentru oxigen, pentru instalații de descompunere a aerului, compresoare pentru procese metalurgice și instalații de gazeificare a cărbunilor sub presiune, compresoare pentru clor gazos și compresoare pentru industria prelucrătoare de țiței și gaze naturale, instalații de etilenă, compresoare pentru gaz de cocserie etc., cu capacități pînă la 70 000 m³/h.

Cereți informații suplimentare

VEB Pumpen — und Gebläsewerk Leipzig
R.D.G. — 7031, Leipzig — Klingenstrasse 16 — 18
Betrieb des VEB Kombinat Pumpen und Verdichter Halle

Exportator:
Technocommerz GmbH R.D.G. — 108 Berlin — Johannes — Dieckmann — Strasse 4 — 6
Republica Democrată Germană

Ambasada R.D.G. din R.S. România
HPA TKB Technocommerz
București — Drumul Taberii, Compozitorilor 30, scara 1

Faites la publicité de vos produits dans la presse roumaine de spécialité

par

PUBLICOM

AGENCE ROUMAINE DE PUBLICITÉ

22, Bd. N. Bălcesco Bucarest—Roumanie
Téléphone : 15.24.29—15.12.99
Adr. télégr. : PUBLICOM. Bucarest

RÉCLAME

- *Moderne*
- *Frappante*
- *Efficiente*

adressée au marché roumain en pleine évolution

EXPORTĂM:

Anvelope pentru camioane	Sarcina
11,00 — 20/16 PR — C	3 250 kg
9,00 — 20 R/260 — 508	1 850 kg
8,25 — 20 R/240 — 508	1 500 kg

Anvelope pentru autoturisme

6,50 — 16 C
6,70 — 185 — 15 R
6,00 — 13 R

Produsele noastre sînt de construcție convențională și radială și sînt confecționate din materii prime de calitate superioară corespunzătoare celor mai noi cerințe tehnice și tehnologice.

Parcurs maximal, profil modern, adecvat pentru toate drumurile și condițiile sezoniere, siguranță în frînare, durată mare în exploatare.

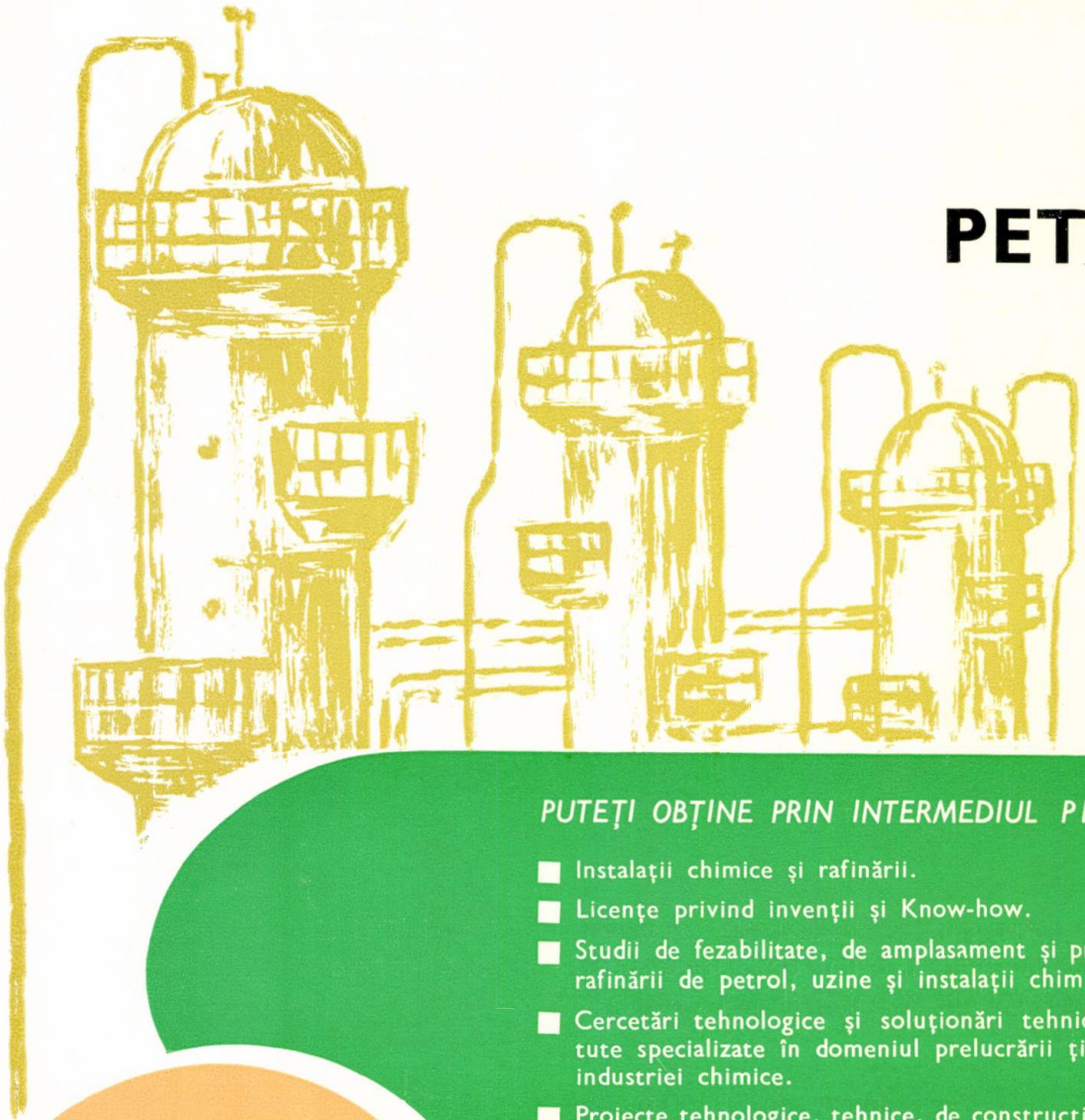
CHIMIMPORT

SOFIA, str. Ştefan Karadji 2
Telefon 88-38-11/15 — Telex — 22521, 22522.
B U L G A R I A

PUBLICOM

Ministerul Industriei Chimice

PETROM



PUTEȚI OBȚINE PRIN INTERMEDIUL PETROM:

- Instalații chimice și rafinării.
- Licențe privind invenții și Know-how.
- Studii de fezabilitate, de amplasament și profil pentru rafinării de petrol, uzine și instalații chimice.
- Cercetări tehnologice și soluționări tehnice în institute specializate în domeniul prelucrării țițeiului și a industriei chimice.
- Proiecte tehnologice, tehnice, de construcții și montaj.
- Extinderi și modernizări de rafinării și uzine chimice existente.
- Utilaje, echipamente și materiale.
- Asistența tehnică pentru montaj și punerea în funcțiune a instalațiilor.
- Instruirea personalului clientului, tehnic și de operare.
- Orice lucrări de inginerie chimică.

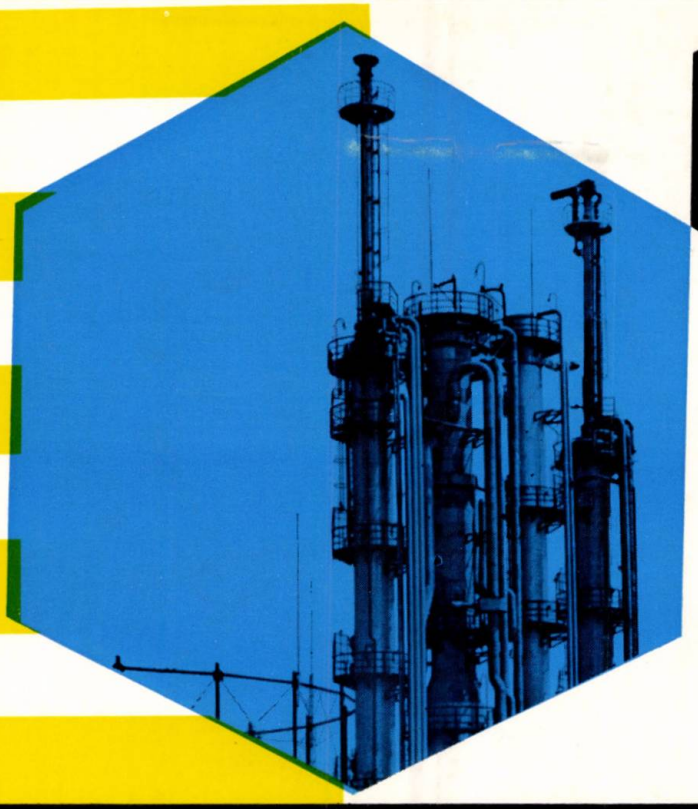
PETROM

INTREPRINDERE de STAT
pentru
COMERȚ EXTERIOR

PETROM * BUCUREȘTI – ROMANIA * PETROM

Bd. N. Bălcescu nr. 22 ✦ Telefon: 15.69.64. ✦ Telex: 011374 ✦ Adresa telegrafică: PETROM — București

THE BORZEŞTI INDUSTRIAL PETROCHEMICAL GROUP
puts at the disposal of interested firms :



ALCHILAMINE

with uses in most varied fields :

- fabrication of insecticides and insectofungicides (Sevin, Vapam, Macarbam, Ziram, Tiram, Monouram, Schradon, Dimetox, Simazin etc);
- fabrication of solvents (N—méthyl —2— pyrolidone, monoand dimethylformamide, dimethylacetylamide etc);
- intermediates in medicine fabrication (meperidone, analgesics, coffein, choline chloride etc);
- fabrication of anionic detergents and ion exchangers;
- emulsifying agents;
- dye fabrication (alizarine intermediates, "Methyl G" acid);
- polymers and polymerization catalysts, chemical fibres etc;
- photographic substances;
- vulcanization accelerators from the ditiocarbamate series;
- fabrication of quaternary ammonium salts;
- corrosion inhibitors etc;

You are kindly requested to address your offer demand as well as any demand for information to our representation from :

ROMANIA: „CHIMIMPORT" — State Enterprise for Foreign Trade — Bucharest — 10, Bd. Republicii — Telephone 16.45.80, Telex: 184—185

ENGLAND: ARCODE Ltd. — London E.C. 3 Plantation House — Mincing Lane Telephone — 01—6237074
Telegrams — Tenchim London E.C. 3
Telex — 883 476

FRANCE: DECOFRA — 22, Rue d'Agnesseau — Paris 8e
Telex — 28598 Decochim
Telephone — 2652627—2652720

ITALY: ROMITAL S.r. 1. — 20032 CORMANO — MILANO Via Dei Giovi, 6 Telex — 31451
Telephone — 9295221 —9295331

F. R. of GERMANY: CONTI-CHEMIE G.m.b.H. Zürich Haus am Opernplatz Frankfurt/Main
Telex — 414846 — Telephone 723454

as well as to the Economic Section of the Romanian Embassy in your country or directly to G.I.P. Borzești — Commercial Direction.

BORZESTI

Municipiul Gheorghe Gheorghiu-Dej — Bacău District —
Telex 021518 Telephone 1400; 1401

CHIMIMPORT

Our range of export-products includes:

3972 JUL 8

INORGANIC SUBSTANCES

CALCIUM CARBIDE
SODIUM BICARBONATE
CALCIUM CHLORIDE
LIME CHLORIDE
SILICA GEL
SODIUM DICHROMATE

ALUMINIUM CHLORIDE (ANHYDROUS)
ALUMINIUM SULPHATE
MAGNESIUM OXIDE
MAGNESIUM CARBONATE
CHLORINE, LIQUID

ORGANIC SOLVENTS AND INTERMEDIATES

ISOBUTANOL
OCTANOL (2-ETHYL-HEXANOL)
ACETONE
PERCHLOROETHYLENE
CARBON TETRACHLORIDE

TRICHLOROETHYLENE
METHYLENE CHLORIDE
PHENOL
PHTHALIC ANHYDRIDE
MALEIC ANHYDRIDE

SYNTHETIC RUBBER:

Types: 1500, 1502, 1712 BUTADIENE — STYRENE — RUBBER

PLASTICS:

POLYVINYL CHLORIDE (suspension and emulsion types). POLYETHYLENE BEADS (high pressure types). POLYESTYRENE BEADS (standard and impact types)

ORGANIC ACIDS: FORMIC ACID — OXALIC ACID

ALKYL AMINES

MONOMETHYLAMINE
DIMETHYLAMINE
TRIMETHYLAMINE
MONOETHYLAMINE

DIETHYLAMINE
TRIETHYLAMINE
ISOPROPYLAMINE

CARBON BLACKS: Types: CARBOMET S (MPC) ● CARBO-DIS 50 (FEF) ● FURNAL R 300 (SRF-I) ● REBONEX-I (ISAF) ● REBONEX-IH (ISAF-HS) ● REBONEX-H (HAF) ● REBONEX-HS (HAF-HS)

We would be pleased to get your enquiries for other chemical products too.

CHIMIMPORT
BUCHAREST
ROMANIA
Bd. Republicii 10
P.O. Box 525
Cable: CHIMIMPORT BUCHAREST
Telex; 011-184 and 011-18
Tel.: 16.06.36.

CHIMIMPORT
BUCUREȘTI